LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

APERÇU SUCCINCT DU DÉVELOPPEMENT DE LA SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES

Par JULES DUCHESNE

Associé au Fonds National belge de la Recherche scientifique.

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Liége.

Sommaire. — Nous retraçons brièvement les principales étapes du développement de la Spectroscopie électronique des molécules polyatomiques. Nous soulignons surtout les principes sur lesquels elle repose et les méthodes les plus fructueuses qui ont été utilisées. En illustrant, par les exemples les plus caractéristiques, les spectres discontinus et continus, nous montrons notamment l'efficacité de la Spectroscopie pour l'analyse des problèmes chimiques et, en particulier, pour l'étude des radicaux libres.

Introduction. — Il y a une quinzaine d'années, la théorie des spectres électroniques des molécules diatomiques avait déjà atteint un haut degré de perfection et elle avait été éprouvée par un nombre considérable d'exemples. Il n'en était pas de même toutefois pour les molécules polyatomiques, dont les spectres étaient encore très peu connus, et dont on ignorait complètement la classification et l'interprétation des états électroniques. Cet état de choses résultait surtout de la structure complexe des spectres due à la grande variété des mouvements vibrationnels et rotationnels associés aux transitions électroniques et à une série d'autres facteurs comme les nombreuses possibilités de superposition des systèmes de bandes, les nombreux processus de dissociation, les nombreux états excités instables, les perturbations de toute espèce, etc. C'est sans doute pour ces raisons que les chimistes se sont souvent montrés fort sceptiques quant à la fécondité de la spectroscopie électronique dans l'étude des problèmes de structure moléculaire. Le degré de développement qu'a atteint aujourd'hui la spectroscopie théorique et d'observation ne peut cependant laisser le moindre doute à cet égard, et nous pensons même que les spectres électroniques sont plus intimement liés aux phénomènes propres à la Chimie que les spectres infrarouges et Raman, qui ne portent que sur l'état normal des molécules. Parmi les nombreux exemples, qu'il nous suffise de signaler que Price et Tutte [1] ont montré que les déplacements de l'origine des spectres d'absorption des différentes molécules d'éthylène alkylées sont presque proportionnels à leur chaleur d'hydrogénation, que Sklar [2] montra comment on peut évaluer la position des spectres des molécules à liaisons conjuguées par des calculs théoriques dans lesquels le seul paramètre est déterminé par la chaleur d'hydrogénation, que Kynch et Penney [3], en interprétant théoriquement les spectres d'absorption du benzène et d'une série d'autres composés sont arrivés à certaines conclusions sur la valeur de la chaleur de sublimation du carbone, etc.

Le but de cet exposé est d'indiquer comment les théories se sont développées en soulignant le principe des méthodes mises en œuvre. Nous nous limiterons à l'examen des spectres dans le visible et l'ultraviolet proche, excluant l'étude de l'ultraviolet lointain dont les progrès considérables justifieraient à eux seuls un rapport séparé. Nous espérons que ce rapport ne sera pas inutile à ceux qui s'intéressent déjà aux questions traitées en leur apportant une vue d'ensemble du sujet, et nous serons entièrement satisfait s'il persuade les chimistes de l'efficacité de ces méthodes pour leurs problèmes propres.

1. Spectres discontinus. — Le premier ouvrage d'ensemble contenant une revue de nos connaissances sur les spectres des molécules polyatomiques fut publié en 1925 par V. Henri [4], sous le titre significatif « Structure des Molécules ».

Il est donc clair que déjà à cette époque, les savants, parmi les plus sagaces, avaient concentré leurs efforts sur les observations spectroscopiques parce qu'ils en devinaient l'importance au point de vue général de la structure moléculaire. Parmi ceux-ci, nous citerons les grands expérimentateurs et théoriciens comme Henri, Herzberg, Mecke, Lennard-Jones, Mulliken, Sponer, Teller et d'autres, qui ont conduit la spectroscopie depuis ses origines jusqu'au degré de développement atteint actuellement. Dans l'ouvrage de Henri, on trouve une description minutieuse de nombreux spectres d'absorption de molécules importantes, ainsi qu'une première interprétation empirique des périodicités des bandes, conduisant à la détermination des fréquences fondamentales des états normaux et excités. Le caractère dominant du travail consiste surtout dans une description précise de l'effet de prédissociation, comportant notamment l'observation essentielle que des séries de bandes peuvent devenir larges et diffuses dans un domaine beaucoup plus étendu que pour les molécules diatomiques, où l'effet est généralement assez brusque. En outre, simultanément avec Born et Franck [5], on trouve un effort pour mettre en relation les processus des réactions et la prédissociation, grâce à la loi d'équivalence photochimique énoncée par Einstein. Un peu plus tard, en 1931, à l'occasion d'un Congrès tenu à Leipzig, sous la présidence de Debye [6], V. Henri étend considérablement ses premiers travaux et distingue les différents systèmes de bandes de nombreuses et importantes molécules, à savoir CS_2, SO_2, NO_2, COH_2, $COCl_2$, C_6H_6, etc. Au surplus, le phénomène de prédissociation découvert par lui est appliqué à l'étude des processus de dissociation photochimiques et au calcul de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques. Mais à cette époque, les connaissances théoriques et l'étude des courbes de potentiel n'ont pas encore été assez développées pour permettre une interprétation correcte des observations. Aussi, ce qui fait surtout l'intérêt de ces premiers travaux, c'est qu'ils contiennent des observations fondamentales sur le caractère général des spectres, qui vont attirer l'attention et entraîner un développement accéléré de la théorie. Au même Congrès, Herzberg [6] fit un rapport sur la représentation des états électroniques des molécules polyatomiques linéaires en se basant sur la théorie des orbites moléculaires développée par Lennard-Jones, Hund, Herzberg et Mulliken pour l'étude des molécules diatomiques. Il parvint à étendre cette conception aux molécules non linéaires comme B_2H_6, H_2CO, etc., en classant les électrons comme pour O_2, qui est une molécule isoélectronique. La difficulté essentielle dans ce dernier cas est le fait que la signification du moment d'impulsion pour caractériser les états électroniques disparaît complètement. Néanmoins, on peut considérer ce premier travail comme le point de départ d'autres travaux importants dus à Mulliken, qui est parvenu à mettre au point tout un nouveau système de classification au cours des quelques années suivantes. Il nous est toutefois impossible de nous étendre sur cet aspect fondamental de la physique moléculaire sans sortir trop du cadre de notre exposé.

En 1932, Franck, Sponer et Teller [7] transposent la théorie du phénomène de prédissociation, qui avait été développée, pour les molécules diatomiques, d'abord par Bonhoeffer et Karkas [7'] et ensuite par Kronig [7''], au cas plus complexe des molécules polyatomiques. En choisissant l'exemple le plus simple d'une molécule triatomique angulaire, l'énergie potentielle, définie au moyen de trois coordonnées caractérisant les vibrations est représentée par $V(\rho_1\rho_2\rho_3)$. Si nous supposons ρ_3 fixé, nous avons une surface $V(\rho_1\rho_2)$ au lieu d'une courbe $V(\rho)$ qui caractérise, comme on sait, l'état électronique d'une molécule diatomique.

La prédissociation résulte de l'intersection de deux surfaces dont le lieu des points est une courbe. Le passage d'une surface à l'autre sera probable dans les régions d'énergie voisines de celle de la courbe. Dès lors, le mouvement vibrationnel d'une molécule représenté par une figure de Lissajous sur une surface $V(\rho_1\rho_2)$ pourra être situé près de la courbe d'intersection avec une autre surface $V'(\rho_1\rho_2)$ et la molécule pourra facilement passer d'un état à l'autre avec dissociation ou non, selon que l'état vers lequel elle évolue est répulsif ou non.

Le point d'intersection entre deux courbes, existant en première approximation pour une molécule à une dimension, est remplacé ici par une courbe d'intersection dont les différents points peuvent correspondre à des énergies très différentes. Ce fait explique que la prédissociation puisse s'étendre sur plusieurs centaines d'Angström, comme V. Henri l'avait d'abord observé. Le raisonnement reste exactement le même pour une molécule à n degrés de liberté. Toutefois, les radicaux polyatomiques qui résultent de la dissociation possèdent une certaine énergie vibrationnelle et rotationnelle. Par conséquent, d'une part, l'extension considérable des bandes diffuses et, d'autre part, l'excès d'énergie vibration-rotation, rendent fort délicate une détermination précise de l'énergie de dissociation des molécules polyatomiques d'après l'analyse des spectres.

Comme l'avait déjà montré Herzberg [8], le début de la prédissociation ne peut donner qu'une

limite supérieure pour l'énergie de dissociation de la molécule normale.

Nous n'entrerons évidemment pas dans le détail des résultats, et, en particulier, nous ne parlerons pas des règles de sélection, ni de l'influence de la température sur le caractère flou du spectre.

Il faut signaler d'autre part, une très intéressante discussion de Burton et Rollefson [9] sur le phénomène de prédissociation et sur ses applications à l'étude des processus de décomposition photochimiques des aldéhydes, cétones, acide acétique, etc. Malgré le grand nombre de travaux qui ont été consacrés jusqu'ici à cette importante question, il est certain qu'elle n'est nullement résolue. Bien que les principes théoriques qui règlent la prédissociation ne fassent pas de difficulté, il est clair que notre ignorance de la forme exacte des courbes ou des surfaces d'énergie potentielle, et en particulier l'existence possible d'une énergie d'activation modifiant leur allure pour des distances suffisamment éloignées de l'équilibre, rendent les applications fort délicates. Nous mentionnerons à cet égard le travail récent de Gaydon et Penney [10] qui remet en question tout le problème de l'interprétation de la prédissociation, en particulier son application à la détermination de l'énergie de dissociation de la molécule CO. Bien que ce travail ne semble pas avoir complètement épuisé le sujet, il n'en reste pas moins vrai que les difficultés réelles que nous venons de souligner subsistent.

En 1933, Mulliken [11] introduit une nouvelle méthode très générale pour le classement des états électroniques et en déduit les règles de sélection, ce qui est capital au point de vue de l'interprétation des spectres. Il a montré comment la théorie des groupes devient féconde dans ses applications à ces problèmes de physique moléculaire lorsque, comme nous l'avons vu, la signification du moment d'impulsion disparaît et que, par conséquent, s'avère difficile la détermination complète des états électroniques. A la même époque, Herzberg et Teller [12] analysent en détail les conséquences du principe de Franck-Condon et les lois des interactions entre les états électroniques et vibrationnels, pour la détermination des relations d'intensité dans les spectres aussi bien que pour les règles de sélection.

Le contenu de ces travaux qui forment réellement le point de départ théorique le plus essentiel de toute la spectroscopie des molécules polyatomiques mérite d'être examiné brièvement ici. On sait que l'obtention d'une expression exacte pour les fonctions d'onde électroniques rencontre de grandes difficultés. Même le calcul des fonctions approchées apparaissant dans la théorie des orbites moléculaires n'est pas aisé. Aussi la détermination de la grande variété des fonctions d'onde des molécules polyatomiques ne peut-elle être obtenue par une méthode plus simple que celle qui est basée sur la théorie des groupes. En d'autres termes, les seules propriétés qu'on puisse généralement énoncer au sujet des fonctions d'onde sont relatives à leur symétrie. On sait qu'il y a autant d'orbites moléculaires que de représentations irréductibles de la théorie des groupes, pour la symétrie correspondant à l'état d'équilibre de la molécule. Dans ce cas, toutes les fonctions d'onde d'une même représentation irréductible ont, en commun, certaines propriétés caractéristiques de même que les fonctions *s*, pour les atomes, ont une symétrie sphérique et ne diffèrent que par le nombre de nœuds. Il s'agit donc d'une similitude de leur comportement vis-à-vis des opérations de symétrie du groupe considéré. Une détermination des différentes représentations irréductibles du groupe de symétrie permet donc de fixer le nombre et le degré de dégénérescence des états électroniques moléculaires, dont on peut déduire les règles de sélection pour toutes les transitions envisagées. C'est là l'essentiel au point de vue qui nous préoccupe.

On sait qu'une transition électronique entre deux termes ne peut avoir lieu que si l'intégrale d'au moins une composante du moment électrique P associé à la transition, multipliée par les fonctions propres des états normal et excité ne s'annule pas. Cette condition est réalisée lorsque la quantité à intégrer est complètement symétrique, comme on peut le voir aisément. Dans le langage de la théorie des groupes qui sert à exprimer la condition en cause, on dira par exemple qu'un niveau excité est actif, en combinaison avec le niveau normal, si le produit direct des fonctions d'onde se transforme comme une translation.

Pour les transitions électroniques permises d'après la méthode énoncée ci-dessus, on peut examiner comment se répartissent les intensités des bandes, en raison du principe de Franck-Condon appliqué aux molécules polyatomiques par Herzberg et Teller.

Le principe peut s'énoncer comme suit : les positions relatives des noyaux et leur vitesse ne changent pas de manière appréciable lors d'une excitation électronique de la molécule. En absorption, la molécule est initialement au minimum de la surface de potentiel, si nous négligeons l'énergie du niveau zéro. Elle est donc au repos et présente la symétrie de l'équilibre. Par conséquent, en vertu du principe cité, si nous supposons que la symétrie des noyaux est la même dans l'état excité, les seules vibrations excitées intenses seront totalement symétriques. Le résultat est identique si les vibrations totalement symétriques de l'état normal sont également excitées. Cette conséquence a toujours été parfaitement vérifiée jusqu'ici dans tous les spectres permis qui ont été étudiés. Tout récemment encore, dans une étude du spectre de l'anhydride sélénieux, entreprise avec le Dr B. Rosen, et qui

sera bientôt publiée, nous avons montré que la majorité des bandes correspond à des mouvements parfaitement symétriques. Les vibrations non totalement symétriques peuvent également apparaître, et l'on peut voir aisément que les transitions $o - o$, $1 - 1$, ..., $v - v$ seront les plus intenses pour des positions d'équilibre voisines dans les états normal et excité et compte non tenu de la répartition bolzmanienne sur les différents niveaux. La règle générale de sélection est $\Delta v = 0, 2, 4, \ldots$.

Nous devons insister quelque peu ici sur une autre conséquence du principe de Franck-Condon qu'on n'explicite généralement pas et que nous exposerons plus en détail dans une étude des spectres électroniques de SO_2, SeO_2 et TeO_2, que nous comptons publier bientôt ailleurs en collaboration avec le Dr B. Rosen.

On peut démontrer [13] que l'intensité totale de la bande $000'' - 000'$, pour l'exemple choisi des molécules angulaires, calculée en supposant les noyaux fixes, est égale à la somme des intensités des différentes séries observées effectivement à partir de l'état normal. En combinant ce résultat et le principe de Franck-Condon, il arrive que si certains paramètres géométriques peuvent être considérés comme constants dans les états normal et excité, l'intensité des vibrations correspondantes tend vers zéro et la répartition a lieu pour les autres paramètres. Dans le système visible de SeO_2, par exemple, nous observons de longues séries de bandes correspondant à une fréquence de déformation de l'état excité, tandis que la fréquence de valence ne semble pas être représentée. Cela signifierait que la position d'équilibre de l'état excité doit laisser pratiquement constante la distance SeO, tandis que l'angle des valences doit être considérablement modifié. Le sens de la modification peut être déterminé d'après l'étude de la dégradation des bandes, en suite d'un important et récent travail sur cette question par Metropolis [14].

Les considérations générales que nous venons de développer ne s'appliquent cependant pas à certains spectres et, en particulier, à un important système de bandes de la vapeur de benzène, situé vers 2 600 Å. Dans ce cas, en effet, il s'agit certainement d'une transition électronique interdite, qui devient permise grâce à l'influence de certains mouvements antisymétriques de vibration. Nous allons en examiner le principe. Pour comprendre ce phénomène, il faut savoir que les conclusions générales qui précèdent contiennent l'hypothèse que l'élément de matrice associé au moment dipolaire P, donné par

$$\mathfrak{P} = \int \psi'_e P \psi''^{*}_e \, d\tau,$$

ne dépend pas des positions nucléaires. En réalité, il n'en est rien et il est possible de développer $\mathfrak{P}$ en série, par rapport aux déplacements nucléaires. On a donc

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 + \sum_i \mathfrak{P}_i \xi_i + \ldots,$$

où ξ_i correspond aux coordonnées normales exprimant les déplacements nucléaires de la $i^{\text{ième}}$ vibration et $\mathfrak{P}_0$, $\mathfrak{P}_i$ sont les coefficients du développement. On constate que si $\mathfrak{P}$ se réduit à $\mathfrak{P}_0$, on est ramené au cas précédent d'une transition permise par la seule présence de $\mathfrak{P}_0$. Si, par contre, $\mathfrak{P}_i \neq 0$, le second terme du développement apporte une contribution à l'élément de matrice déterminant la transition considérée. Si la $i^{\text{ième}}$ vibration est totalement symétrique, on retrouve néanmoins les règles pour les transitions permises déjà considérées. Cependant, si ξ_i représente la coordonnée normale d'une vibration non totalement symétrique, le spectre pourra contenir des bandes supplémentaires correspondant, pour les plus intenses, à un quantum de la $i^{\text{ième}}$ vibration. Ainsi, la règle énoncée précédemment relativement à l'excitation des vibrations non totalement symétriques, peut être violée lorsque $\mathfrak{P}_i$ est différent de zéro. Mais il faut remarquer que ce moment additionnel donne généralement lieu à des bandes beaucoup plus faibles que le moment principal. C'est toutefois dans le cas où $\mathfrak{P}_0 = 0$ qu'il joue un rôle essentiel. Ainsi, c'est l'excitation de certaines vibrations qui permet à l'élément de matrice d'une transition électronique interdite, d'être différent de zéro. Tel est le cas pour le spectre d'absorption du benzène, qui se forme grâce à la déformation du noyau carboné au cours de vibrations bien déterminées. L'application de la théorie des groupes permet encore une fois de préciser immédiatement pour toutes les symétries moléculaires quelle vibration antisymétrique doit être excitée pour qu'un système interdit puisse apparaître avec une certaine intensité. On trouvera tous les détails de la question dans l'excellent rapport de Sponer et Teller [13] sur les spectres électroniques.

Pratiquement le problème se pose toujours comme suit : parmi les différents termes électroniques possibles donnés par la théorie des groupes, on en choisit deux pour rendre compte du spectre et l'on en déduit la structure vibrationnelle. En comparant les données expérimentales et les prévisions théoriques, on peut remonter à la détermination de la nature des états électroniques impliqués dans la transition et, par conséquent, on peut préciser le caractère de l'électron excité. Ainsi, même en l'absence de données sur la stucture rotationnelle, on peut obtenir des renseignements non seulement sur la structure géométrique de la molécule dans les différents états excités, mais également sur la structure électronique de celle-ci.

Mais déjà l'aspect qualitatif de la détermination des états électroniques avait été dépassé. En 1937 et 1938, Sklar [15] et Goeppert-Mayer et Sklar [16]

effectuent directement le calcul de la position énergétique des niveaux électroniques les plus faiblement excités du benzène, d'abord par la méthode simplifiée de Heitler et London et ensuite par la méthode des orbites moléculaires. L'accord obtenu entre la position des différents systèmes de bandes qu'on peut en déduire et ceux observés est réellement satisfaisant.

L'année suivante, Mulliken [17] effectue, pour la première fois, le calcul théorique des intensités absolues des spectres moléculaires pour les systèmes de bandes ne violant pas les règles de sélection électroniques. Malgré l'usage de fonctions d'ondes approchées et, par conséquent, malgré l'imprécision qui plane sur les valeurs calculées, ses résultats sont d'une grande importance. Ils consistent surtout dans le calcul théorique de la force oscillatoire de la transition considérée qu'on peut comparer à la valeur expérimentale si ε_ν, c'est-à-dire le coefficient d'extinction molaire, est connu dans tout le spectre. Ce développement joue un rôle tout à fait essentiel dans l'identification des systèmes de bandes. Il a d'abord été appliqué par Mulliken [18] au cas du benzène et par Sklar [19] aux dérivés monosubstitués du benzène et ensuite à un grand nombre de molécules organiques. Il est à noter que la force oscillatoire est mesurée le plus facilement en solution et qu'une correction doit être apportée en vue de la comparaison avec les résultats obtenus par le calcul. Dans ces conditions, on a obtenu un bon accord entre valeurs observées et calculées. Nous citerons en particulier une importante contribution expérimentale de V. Henri et L. Pickett [20] à l'étude du spectre du cyclohexadiène.

Parmi les applications directes de la théorie, on constate qu'on a surtout concentré les efforts dans deux directions principales. D'abord la molécule de benzène et ses dérivés monosubstitués ont été minutieusement analysés par Sponer et ses collaborateurs [21]. Les mêmes auteurs, à partir de la supposition que les états électroniques des molécules benzéniques substituées résultent de la transformation de la symétrie D_{6h} dans les différentes structures considérées, ont pu en déduire l'aspect général des spectres correspondants, pour les dérivés mono-, di- et trihalogénés. Ainsi, l'application élémentaire de la théorie des groupes permet, pour la première fois, de relier entre eux les spectres de groupes de molécules à structures semblables.

Ensuite, il faut surtout considérer les importantes recherches relatives aux molécules linéaires et angulaires. C'est principalement Wehrli [22] qui a analysé complètement les spectres des dérivés halogénés du mercure, en accord avec les règles de sélection. L'œuvre de ce physicien, récemment disparu, est poursuivie à l'Université de Bâle, par ses anciens collaborateurs. Nous citerons entre autres les travaux récents de Müller [23] et de Miescher [24] sur les dérivés halogénés du fer. Pour les molécules angulaires, c'est Mulliken et son école [25] qui ont effectué les travaux fondamentaux et l'analyse de SO_2, ClO_2, NO_2 et O_3. Vers la même époque, Duchesne et Rosen [26] apportaient une première investigation du spectre de SeO_2, investigation qui sera complétée dans un prochain travail. Le résultat le plus général obtenu par Mulliken consiste dans la construction d'un diagramme exprimant les énergies d'ionisation des différentes orbites des molécules angulaires en fonction de l'angle. Ce diagramme est d'une grande utilité pour la connaissance des structures électroniques et des spectres de ces molécules et a permis à l'auteur de proposer une interprétation cohérente pour les transitions électroniques correspondant aux différents systèmes observés.

L'analyse des spectres des molécules en *Y* du type de la formaldéhyde a été aussi l'objet de quelques travaux. V. Henri et J. Duchesne [27] ont déterminé les fréquences de vibration des états normal et excité du thiophosgène, et plus récemment des études remarquables de Murry [28] ont augmenté considérablement nos connaissances théoriques des aldéhydes et des cétones.

Quant aux molécules organiques présentant des liaisons conjuguées, elles ont été l'objet d'études approfondies par les théoriciens et expérimentateurs. Nous citerons deux exemples. Dans l'éthylène, la transition dite $N \rightarrow V$ correspond à l'excitation d'un électron π de la molécule normale plane vers un état ionique pour lequel l'un des groupes CH_2 a effectué une rotation de 90° par rapport à l'autre. Il semble donc bien qu'il y ait là une circonstance favorable pour la conversion photochimique *cis*, *trans* des dérivés bisubstitués de l'éthylène. D'autre part, on sait, d'après la théorie de la résonance, que deux liaisons doubles conjuguées peuvent s'influencer, pour maintenir une configuration plane dans les états normal et excité. Toutefois, l'interaction en cause provoque une suppression de la dégénérescence du niveau V donnant lieu à quatre nouveaux niveaux V_1, V_2, V_4, V_3. Or, la molécule plane considérée peut présenter deux configurations différentes *cis* et *trans*. Comme les règles de sélection sont différentes pour ces deux formules, on peut espérer pouvoir étudier l'équilibre isomérique d'après les spectres. L'analyse du spectre d'absorption de la vapeur de butadiène semble en accord avec ces considérations théoriques et donnerait 20 pour 100 de molécules *cis*. Un certain doute plane encore aujourd'hui sur la validité des résultats obtenus, qui devraient faire l'objet d'une étude systématique. Mais on saisit néanmoins toute la portée de ces effets tant pour la photochimie en relation avec le phénomène d'isomérie, que pour l'étude générale des relations énergétiques entre les isomères *cis* et *trans*. Pour

les détails, il suffit de consulter l'excellent rapport de Platt et Klevens [29]. Enfin l'étude des colorants a également fait des progrès considérables. Il s'agit en principe de l'étude des relations entre la structure chimique et l'absorption de la lumière. On sait, en effet, que tous les composés organiques colorés sont des substances non saturées. On a reconnu, en outre, que la chaîne conjuguée qui les caractérise est, dans la plupart des cas, susceptible de modifier facilement la structure des liaisons comme conséquence d'un effet de résonance quantique [30].

2. **Spectres continus.** — Ces spectres sont encore très peu connus malgré leur grande importance, tant au point de vue de la connaissance des molécules qu'au point de vue photochimique. Toutefois, une catégorie très intéressante d'entre eux a pu être complètement expliquée par Jahn et Teller [31] en 1937. Ces auteurs ont étudié les conditions de stabilité d'une molécule polyatomique dans un état électronique présentant une dégénérescence orbitale.

La raison de la dégénérescence électronique réside dans la symétrie moléculaire, et elle peut être supprimée par une position non symétrique des atomes résultant de leurs mouvements de vibration. L'opérateur hamiltonien correspondant peut être développé en série des puissances des déplacements nucléaires δ_i. Chacun des termes de cette série apporte une contribution à la valeur propre de l'énergie du système. On a donc

$$E = E_0 + E_1 + \ldots;$$

en particulier, E_1 est la contribution de la partie du hamiltonien qui est linéaire en les δ_i. D'après la théorie des perturbations, les valeurs possibles de E_1 sont les valeurs propres d'une matrice, dite matrice de perturbation. Cette matrice est elle-même linéaire en les δ_i en sorte que si elle admet une valeur propre E, différente de zéro, pour un système de déplacements δ_i, elle admet aussi $-E$ comme valeur propre, pour un système de déplacements $-\delta_i$.

Ceci exprime le fait que, pour certains déplacements, l'énergie aurait tendance à diminuer, ce qui est incompatible avec l'hypothèse selon laquelle la configuration de départ est une configuration d'équilibre. Le problème se ramène donc à préciser les conditions à réaliser pour que les valeurs propres de la matrice en cause s'annulent simultanément ou, ce qui revient au même, à annuler tous ses éléments.

Les éléments de matrice sont constitués d'intégrales de produits dont les propriétés de transformation sont déterminées par celles des fonctions d'onde dégénérées et des déplacements nucléaires. Comme ces éléments sont nécessairement invariants pour toutes les opérations de symétrie de la molécule, il est clair qu'ils ne seront différents de zéro que si la quantité sous le signe intégral se transforme identiquement pour le groupe de symétrie de la molécule. On peut voir aisément, d'après les données de la théorie des groupes, que cette condition est réalisée pour toutes les molécules non linéaires et, par conséquent, on peut s'attendre à ce que toutes ces molécules soient instables dans l'état considéré. Par contre, les molécules linéaires ne satisfont jamais à cette condition et elles donnent, par conséquent, une configuration d'équilibre.

Jahn [32] a prouvé ultérieurement qu'une dégénérescence de l'état électronique provenant du spin est incapable de provoquer l'instabilité d'une orbite stable; mais par contre, les forces dues au spin, dans l'interaction orbite-spin, sont capables, pour des molécules constituées d'atomes lourds, de stabiliser une configuration non linéaire instable à cause de la dégénérescence orbitale.

L'instabilité de la configuration d'équilibre peut conduire la molécule vers une autre configuration stable, bien que l'excitation de fréquences non symétriques adéquates puisse stabiliser le modèle moléculaire de départ, en réalisant les conditions nécessaires à l'annulation des éléments de matrice. Dans les deux cas, on peut s'attendre à un spectre quasi-continu. Mais l'instabilité peut entraîner une dissociation moléculaire et se traduire par un spectre continu.

Ces considérations s'appliquent immédiatement à l'interprétation des spectres des molécules à symétrie cubique. L'état initial de ces molécules, parfaitement stable, exige une fonction d'onde électronique non-dégénérée. Or, d'après les règles de sélection valables pour cette symétrie, l'état excité doit être dégénéré. Par conséquent, tous les systèmes observés doivent être continus. Cette conséquence se vérifie très bien pour la plupart des molécules tétraédriques connues comme CH_4, CCl_4, etc., qui constituent une belle illustration de la validité de la théorie. Toutes ces molécules ne présentent que des spectres continus. Il serait d'une grande importance de faire des mesures photométriques précises des spectres continus pour que, grâce à l'interprétation théorique des intensités absolues, ils puissent apporter également des renseignements sur les molécules émettrices.

Nous n'avons pas essayé dans ce qui précède de donner un exposé complet de nos connaissances actuelles sur la théorie des spectres polyatomiques. Nous nous sommes borné à évoquer les principales méthodes mises en œuvre et à souligner leur intérêt au point de vue de notre connaissance du problème fondamental de la chimie structurale. Nous n'avons pas parlé des limitations relatives à la structure fine et imposées par l'absence de pouvoirs de résolution suffisamment élevés, ni de l'étude de la fluorescence des solutions en liaison avec le transfert d'activation. Nous avons également passé sous silence les importantes questions de la détermi-

nation spectroscopique des potentiels d'ionisation, de l'anharmonicité des vibrations, de l'effet isotope, etc. L'essentiel est que le puissant instrument mathématique de la théorie des groupes et la théorie quantique ont permis en quelques années à la spectroscopie des molécules polyatomiques de devenir une méthode de premier ordre pour l'étude de la structure des molécules, pour la détermination de leurs états électroniques avec de vastes conséquences pour les progrès de la photochimie, de l'astrophysique, etc. Il s'agit, en réalité, d'un domaine en pleine évolution et dont les développements théoriques et expérimentaux sont probablement très loin d'être épuisés. Le travail de l'avenir répondra de manière précise à cette question.

Nous ne saurions achever cet exposé sans attirer l'attention sur l'importante question des radicaux libres, dont la chimie fait aujourd'hui un grand usage.

3. **Spectres de radicaux libres.** — Les radicaux libres sont des molécules qui apparaissent au cours de certaines réactions chimiques et qui sont caractérisés par une durée de vie très courte. On connaît cependant des radicaux libres intrinsèquement stables et qui ne disparaissent que par chocs avec d'autres particules. La preuve décisive de leur existence, la détermination de leur concentration et de leur durée de vie est un résultat fondamental de l'étude de leur spectre d'absorption.

Nous citerons le radical libre OH à cause de son importance. Il fut identifié pour la première fois en 1928, par Bonhoeffer et Reichardt [33], qui photographièrent, à faible dispersion, le spectre d'absorption de la vapeur d'eau dissociée thermiquement. Toutefois, pour que le spectre d'absorption devienne un test aussi sensible et complet que possible, il fallait observer les détails de structure fine des bandes. C'est en réalisant une décharge électrique dans la vapeur d'eau à une pression de quelques millimètres, que la concentration de OH devient assez forte pour que le spectre d'absorption puisse être observé avec la dispersion requise. Comme le but est d'analyser des processus familiers au chimiste, et que ceux-ci pourraient être modifiés par la décharge, il est intéressant de photographier le spectre après l'interruption de celle-ci. C'est Oldenberg et ses collaborateurs [34] qui ont mis au point une méthode spectroscopique quantitative et l'ont appliquée au radical OH.

La méthode repose sur la détermination photométrique de la distribution des intensités de raies de rotation dans une bande du spectre d'absorption. En étudiant les modifications de concentration de OH en fonction du temps, ils obtiennent une durée de vie de l'ordre de 10^{-6} sec. Cette méthode est devenue tout à fait générale et depuis 1936, on l'a appliquée à un grand nombre de radicaux libres diatomiques, parmi lesquels nous citons CN qui a donné lieu à une belle analyse par White [35]. D'autre part, l'étude de ces radicaux en émission a également fait d'importants progrès. Nous ne saurions passer sous silence l'importante découverte du radical libre CH_2, qui résulte d'une remarquable collaboration entre astrophysiciens et physicochimistes. En 1941, Swings, Elvey et Babcock [36] attiraient à nouveau l'attention sur un groupe de bandes observées dans les spectres cométaires et situées vers 4 050 Å. Ils n'excluaient pas qu'une molécule polyatomique en fût responsable. Herzberg [37] établit effectivement dans la suite, tant par une analyse du spectre cométaire que par une étude en laboratoire du spectre de CH_4 soumis à une décharge intermittente, qu'il s'agit très probablement de CH_2. Ce point de vue est en outre appuyé par des considérations théoriques de Mulliken [38] selon lesquelles cette molécule doit présenter un spectre de résonance vers 4 000-4 500 Å. Une analyse détaillée de la structure fine, annoncée par Herzberg, permettra de résoudre définitivement la question.

C'est, à notre connaissance, le seul radical polyatomique qui ait été identifié spectroscopiquement jusqu'ici. Il serait évidemment de la plus haute importance, tant pour l'étude des réactions de la chimie organique, que pour de nombreux problèmes d'astrophysique, de mettre au point des techniques adéquates en vue de l'obtention d'autres radicaux polyatomiques dont nous citerons, parmi les plus importants, CH_3, NH_2, HO_2. Il est possible que certains systèmes soient continus, ce qui rendrait leur découverte fort délicate. Il faut donc espérer qu'en dépit de toutes les difficultés, l'analyse des spectres d'absorption et les théories structurales continueront à coopérer avec les méthodes essentiellement chimiques en vue de la détermination du rôle joué par les radicaux libres dans le mécanisme des réactions chimiques.

Conclusions. — Les méthodes de la spectroscopie visible et ultraviolette permettent donc aujourd'hui de pénétrer profondément dans le domaine de la structure et de la dynamique moléculaires, aussi bien dans l'état excité que dans l'état normal, avec toutes les conséquences envisagées au point de vue de l'interprétation des faits chimiques. C'est toute une génération de physiciens et de chimistes, dont la pensée était enrichie des développements de la mécanique quantique, qui a pu créer ces remarquables possibilités. On peut considérer cette génération, en y comprenant ceux qui ont contribué à la formation de la théorie quantique de la valence, comme la continuation d'une puissante lignée de chercheurs, dont Kékulé et Van't Hoff furent les précurseurs. Désormais, l'interpénétration de toute une nouvelle série de

chapitres fondamentaux des sciences naturelles est établie. Ces progrès, qui ont réalisé des connexions profondes entre physiciens, spectroscopistes purs et astrophysiciens, entre chimistes organiciens et spectroscopistes de l'ultraviolet et de l'infrarouge, sont le résultat du développement de la physico-chimie. Celle-ci est une discipline d'avant-garde, indépendante, englobant les bases mêmes de la chimie et de la physique et tendant par conséquent à supprimer la discontinuité qui les séparait jadis.

Ce phénomène de rationalisation de la chimie va entraîner chez celle-ci un remaniement complet de la manière de penser et une transformation profonde des techniques. Le moment est donc venu d'envisager le réajustement de l'enseignement à ces conditions nouvelles qui vont déterminer la prochaine phase de développement de notre civilisation industrielle.

Manuscrit reçu le 28 décembre 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] W. C. Price et W. T. Tutte, *Proc. Roy. Soc.*, 1940, A, **174**, p. 207.
[2] A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 669.
[3] G. J. Kynch et W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc.*, 1941, A, **179**, p. 214.
[4] V. Henri, *Structure des molécules*, 1925 (Hermann, Paris).
[5] M. Born et J. Franck, *Zeits. f. Physik*, 1925, **31**, p. 411.
[6] Debye, *The Structure of Molecules*, 1932 (Blackie and Son).
[7] J. Franck, H. Sponer et E. Teller, *Zeits. f. Physik. Chem.*, 1932, B, **18**, p. 88.
[7'] K. F. Bonhœffer et A. Farkas, *Zeits. f. physik. Chem.*, 1928, **134**, p. 337.
[7''] R. de L. Kronig, *Zeits. f. Physik*, 1928, **50**, p. 347.
[8] G. Herzberg, *Trans. Faraday Soc.*, 1931, **27**, p. 378.
[9] M. Burton et G. K. Rollefson, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 416.
[10] A. G. Gaydon et W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A, **183**, p. 374.
[11] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 1933, **43**, p. 279.
[12] G. Herzberg et E. Teller, *Zeits. f. physik. Chem.*, 1933, B, **21**, p. 410.
[13] H. Sponer et E. Teller, *Rev. of Mod. Phys.*, 1941, **13**, p. 76.
[14] N. Metropolis, *Phys. Rev.*, 1941, **60**, p. 283.
[15] A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 669.
[16] M. Gœppert-Mayer et A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 645.
[17] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 14.
[18] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 353.
[19] A. L. Sklar, *Rev. of Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 232.
[20] V. Henri et L. Pickett, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 439.
[21] H. Sponer, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 224.
[22] M. Wehrli, *Helv. Phys. Acta*, 1938, **11**, p. 339; 1940, **13**, p. 153; *voir* également H. Sponer et E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 382.
[23] W. Muller, *Helv. Phys. Acta*, 1943, **16**, p. 3.
[24] E. Miescher, *Helv. Phys. Acta*, 1938, **11**, p. 463.
[25] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 204. — N. C. Metropolis et H. Beutler, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 1078.
[26] J. Duchesne et B. Rosen, *Physica*, La Haye, 1941, **8**, p. 540; *Nature*, Londres, 1946, **157**, p. 592.
[27] V. Henri et J. Duchesne, *Nature*, Londres, 1939, **143**, p. 28.
[28] H. L. McMurry, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, p. 231; *Ibid.*, 1941, **9**, p. 241.
[29] J. R. Platt et H. B. Klevens, *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **16**, p. 182.
[30] L. G. S. Brooker, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 275.
[31] H. A. Jahn et E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A, **161**, p. 220.
[32] H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A, **164**, p. 117.
[33] K. F. Bonhœffer et H. Reichardt, *Zeits. phys. Chem.*, 1928, **139**, p. 75.
[34] O. Oldenberg, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, p. 266; *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, p. 293. — O. Oldenberg et F. F. Rieke, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 439.
[35] J. U. White, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 294.
[36] P. Swings, C. T. Elvey et H. W. Babcok, *Astrophys. J.*, 1941, **94**, p. 320.
[37] G. Herzberg, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, p. 195.
[38] R. S. Mulliken, Communication à la Conférence sur les raies interstellaires, tenue à l'Observatoire du Yerkes en 1941; *voir* P. Ledoux, *Pop. Astron.*, 1941, **49**, p. 413.

ERRATUM.

Article de G. Landsberg :

La diffusion de la lumière et les forces intramoléculaires

(s. VIII, t. VI, n° 12, 1945).

Page 311, colonne 1, ligne 11 :

au lieu de : se transformait en bande, *lire* : est accompagnée d'une bande.

Page 311, Tableau III, dernière ligne :

lire : Ba $(OH)_2$ 7 H_2O solide 3540, plus une bande vers 3300.

Note de l'auteur, ajoutée sur épreuves :

J'espère revenir sur le sujet du paragraphe 5 (Étude des hydroxydes métalliques) dans un article spécial apportant des faits expérimentaux et des considérations théoriques nouveaux établis par nous ces derniers temps.

L'ÉTUDE DES MOLÉCULES PAR LA MÉTHODE DE LA MÉSOMÉRIE. III

Par M. Raymond DAUDEL et Mme Alberte PULLMAN.

Perfectionnements de la méthode.

Calcul des répartitions de la charge électronique. Les diagrammes moléculaires. — 1. Le procédé des zones (Swartholm). — En 1941, Swartholm chercha à créer un procédé de calcul permettant d'avoir une idée de la charge existant en chaque sommet et sur le corps de chaque liaison des molécules aromatiques. Dans ce but il fit les remarques suivantes :

a. Une liaison entre deux noyaux adjacents représente des électrons très couplés. On peut donc admettre qu'ils se trouvent sur le corps de la liaison;

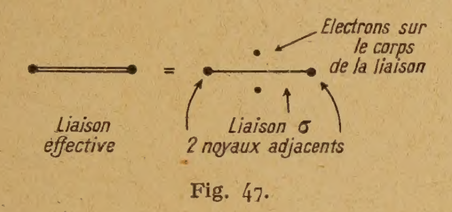


Fig. 47.

b. Une liaison entre deux noyaux lointains représente des électrons presque découplés. (On suppose en effet nulle l'intégrale d'échange qui leur correspond.) On peut donc admettre qu'ils se trouvent pratiquement localisés chacun au voisinage de l'un des noyaux de la liaison.

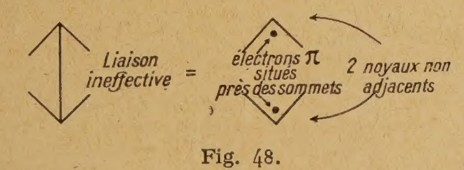


Fig. 48.

Si l'on divise alors les molécules aromatiques en *zones de sommets* (correspondant aux régions où se localisent les électrons π des liaisons ineffectives) et en *zones de liaison* (correspondant aux régions où se situent les électrons π des liaisons effectives) on voit par exemple qu'une formule telle que celle-ci

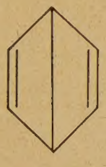


Fig. 49.

correspondra à la répartition électronique suivante (*fig.* 50) et que, de façon générale, dans une formule une liaison effective correspond à deux électrons π dans la zone de liaison associée à la liaison; une liaison ineffective correspond à un électron π dans chacune des deux zones de sommet associées à la liaison.

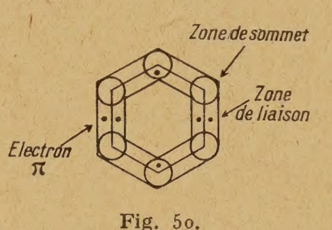


Fig. 50.

Dans ces conditions l'on constate que seules les liaisons ineffectives entraînent l'existence d'électrons π dans les zones de sommet. Seules donc les formules excitées contribueront à constituer une certaine charge en électrons π au voisinage des sommets des molécules aromatiques.

Considérant que parmi ces formules, seules les monoexcitées sont importantes et qu'on peut en première approximation leur attribuer à toutes le même poids, Swartholm fait correspondre à chacune d'elles un diagramme portant l'indication du nombre des électrons existant dans chaque zone, puis il construit un diagramme général en superposant tous les diagrammes ainsi obtenus.

Voici par exemple le cas du naphtalène :

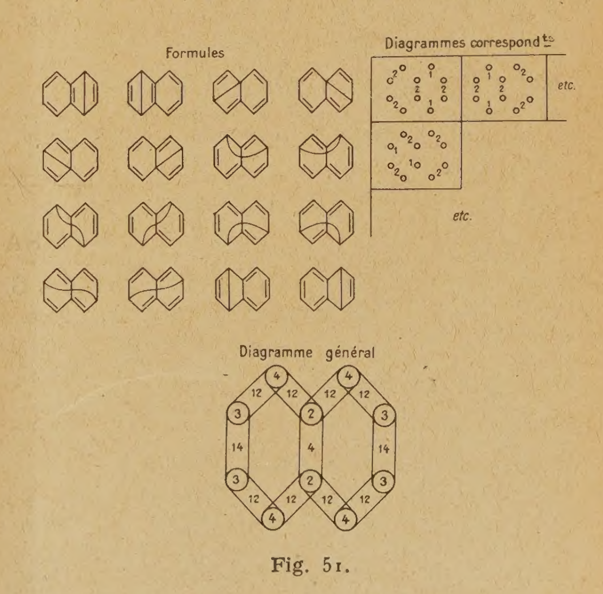


Fig. 51.

En chaque zone de sommet on obtient ainsi un

nombre sensiblement proportionnel à la charge qui y existe.

On voit par exemple, d'après cela, que la charge d'un sommet α est plus grande que celle d'un sommet β, ce qui donne une élégante interprétation du fait que le naphtalène soit plus réactif en α qu'en β.

On devine toutes les applications que l'on peut tirer de cette ingénieuse méthode de Swartholm.

Telle qu'elle est la méthode présente deux inconvénients :

1° Les nombres que Swartholm indique sur ses diagrammes ne sont seulement que proportionnels aux charges : ce ne sont pas les charges elles-mêmes et le facteur de proportionnalité varie d'une molécule à l'autre. Si bien que les diagrammes de Swartholm permettent bien la comparaison de deux points d'une même molécule mais sont inutilisables, tels quels, pour la comparaison de deux molécules différentes;

2° Il n'est pas tenu compte des formules supérieurement excitées qui, comme nous l'avons déjà vu, deviennent très importantes pour les grosses molécules. Nous allons voir maintenant comment on peut calculer les charges absolues, en tenant compte d'une façon simple de toutes les formules importantes.

2. Les diagrammes moléculaires absolus (Daudel et Pullman). — Soit N_{nk} le nombre des formules non excitées qui possèdent une liaison ineffective aboutissant au sommet k d'une molécule aromatique. Soit Z_n le poids supposé commun à toutes les formules n excitées. Il est facile de voir qu'en généralisant les idées de Swartholm la charge absolue existant dans la zone de sommets correspondante est

$$Q_{sk} = (Z_1 N_{1k} + Z_2 N_{2k} + \ldots + Z_n N_{nk} + \ldots) e \quad (^1).$$

Soit de même M_{nk} le nombre des formules n excitées possédant une même certaine liaison effective. La charge absolue existant dans la zone de liaison correspondante sera

$$Q_{lk} = 2(Z_0 M_{0k} + Z_1 M_{1k} + Z_2 M_{2k} + \ldots + Z_n M_{nk} + \ldots) e.$$

La détermination des nombres M_{1k}, M_{2k}, ..., M_{nk} pourra se faire à l'aide d'une des deux méthodes que nous avons précédemment décrites. La détermination des Z_0, Z_1, Z_2, ..., Z pourrait se faire en résolvant l'équation séculaire correspondant au système total des formules, ce qui serait fort long. Nous allons montrer :

1° Qu'en général pour chaque type de molécule on peut négliger certaines classes de formules, ces classes dépendant de la grosseur de la molécule et que pour les grosses molécules l'équation séculaire peut être résolue de façon simplifiée;

2° Que, dans certain cas, il n'est nécessaire de résoudre aucune équation séculaire;

3° Que le calcul effectué sur une molécule donnée peut permettre de traiter rapidement le cas des molécules voisines;

4° Qu'enfin des méthodes d'extrapolation et d'interpolation peuvent être d'un emploi commode.

Nous avons déjà remarqué sur des exemples que l'importance des formules excitées semblaient croître avec le nombre des noyaux d'une molécule.

Nous sommes maintenant à même d'en donner la démonstration générale. Il est aisé de voir, d'après les formules que nous avons établies, que la charge moyenne aux sommets d'une molécule est de la forme

$$Q_{s\,\text{moy}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=2n} \sum_{j=1}^{j=n} Z_j N_{ji}}{2n} e \quad (^2). \qquad (1)$$

Si par exemple, seules étaient importantes les formules monoexcitées, on aurait

$$Q_{s\,\text{moy}} \# \sum_{i=1}^{i=2n} Z_1 N_{1i} = Z_1 \sum_{i=1}^{i=2n} N_{1i}.$$

Si nous appelons N_1 le nombre total des formules monoexcitées, nous obtenons la relation

$$\sum_{i=1}^{i=2n} N_{1i} = 2N_1,$$

car, dans la somme considérée, chaque formule réapparaît deux fois. Si bien que

$$Q_{s\,\text{moy}} \# \frac{2 Z_1 N_1 e}{2n} = \frac{Z_1 N_1}{n} e.$$

Mais nécessairement

$$Z_1 N_1 \leq 1,$$

donc

$$Q_{s\,\text{moy}} \leq \frac{e}{n}.$$

On voit donc que si, seules, les formules monoexcitées étaient importantes, la charge moyenne au sommet seraient de l'ordre de $\frac{e}{n}$. Elle décroîtrait donc très rapidement avec n. La réactivité chimique des sommets des molécules aromatiques ne décroissant pas ainsi, il faut donc s'attendre à voir entrer en jeu des formules plus excitées quand n croît.

On voit aisément, en généralisant le raisonnement précédent que les formules p excitées, si elles étaient seules, apporteraient aux sommets de la molécule la charge $\frac{pe}{n}$.

Comme on doit s'attendre à ce qu'en fait la charge

(1) e étant la charge de l'électron.

(2) Où $2n$ est le nombre des électrons π de la molécule.

moyenne aux sommets d'une molécule *varie lentement* avec n, il faut penser que plus n sera grand plus les formules de degré d'excitation élevé auront d'importance. Nous avons déjà observé que les formules kékuléennes, qui pèsent 80 pour 100 chez le benzène (où $n = 3$), n'ont plus qu'une importance de 20 pour 100 pour le benzanthracène (où $n = 9$). Quand n continue de croître on peut s'attendre à ce qu'elles deviennent négligeables, cependant que les formules monoexcitées deviennent prépondérantes et que vient le tour des diexcitées, etc.

En calculant $Q_{s\,moy}$ d'après la formule (1) pour les cas où les Z ont été approximativement déterminés (chaînes aromatiques quasi linéaires), on trouve :

Pour $n = 3$, $Q_{s\,moy} = 0{,}070e$,
» $n = 5$, » $= 0{,}074$,
» $n = 7$, » $= 0{,}083$ } formules supérieures
» $n = 9$, » $= 0{,}089$ } à 2 excitées négligées.

Admettons en extrapolant que

pour $n = 11, 13$, $Q_{s\,moy} \# 0{,}090$,
» $n = 15, 17$, » $\# 0{,}100$.

On peut calculer les poids que posséderaient si elles existaient seules :

1° Les formules inexcitées et monoexcitées;

2° Les formules mono- et diexcitées;

3° Les formules inexcitées et diexcitées.

Le tableau suivant donne le résultat de ces calculs valables toujours pour les molécules aromatiques en chaînes linéaires ou quasi linéaires.

n.	Charges moyennes		Poids (pour 100).					
			Formules monoexcitées			Formules diexcitées		
	calculées.	admises.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
3...	0,070	0,070	20	imp	20	10	imp	0
5...	0,074	0,074	37	imp	31	18	imp	3
7...	0,083	0,083	59	imp	46	30	imp	?
9...	0,089	0,089	73	imp	80	37	imp	?
11...	–	0,090	100	imp	?	50	imp	?
13...	–	0,090	imp	81	?	60	19	?
15...	–	0,100	imp	59	?	77	50	?
17...	–	0,100	imp	29	?	83	71	?

Dans ce tableau on trouve dans les trois premières colonnes de poids ceux des formules monoexcitées :

1° En supposant que seules interviennent les formules inexcitées et monoexcitées;

2° En supposant que seules interviennent les formules mono- et diexcitées;

3° Les poids calculés.

Dans les trois autres, les poids des formules diexcitées :

4° En supposant que seules interviennent les formules inexcitées et diexcitées;

5° En supposant que seules interviennent les formules mono- et diexcitées;

6° Les poids calculés.

On voit d'après ce tableau, et c'est tout ce que nous désirons en retenir, que pour $n = 3, 5$ ou 7, seules importent beaucoup les formules inexcitées et monoexcitées. Pour $n = 9$, il faut tenir compte en même temps des diexcitées.

A partir de $n = 11$ on peut négliger les inexcitées.

En résumé, on aura une bonne approximation dans l'évaluation des densités en tenant compte ;

Pour $n = 3, 5$ et 7 des formules in et monoexcitées;
Pour $n = 9$ des formules in-, mono- et diexcitées.
Pour $n = 11, 13$ des formules mono- et diexcitées.

Il se présente alors à l'esprit un intéressant procédé pour calculer précisément les poids. Le calcul a été fait entièrement pour $n = 3$ et $n = 5$.

On pourra l'effectuer pour $n = 9$ dans le cadre de l'approximation que nous signalons.

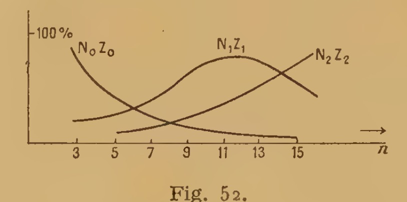


Fig. 52.

Il est déjà ainsi assez complexe. On pourra d'ailleurs simplifier ce calcul en découpant la matrice H en petits domaines où les H_{ij} seront supposés identiques.

On connaîtra ainsi

N_0Z_0, N_1Z_1 et N_2Z_2 pour $n = 3, 5$ et 9, [3].

On pourra tracer les courbes correspondantes

$$N_0Z_0 = f(n), \qquad N_1Z_1 = f_1(n), \qquad N_2Z_2 = f_2(n).$$

En interpolant pour $n = 7$ et extrapolant pour $n = 11$ on aura ainsi la possibilité de déterminer toutes les grandeurs qui nous intéressent pour calculer les charges existant en chaque zone de sommet et en chaque zone de liaison d'un grand nombre des molécules. On voit donc comment des raisonnements de ce genre, repris pour chaque famille de molécules, peuvent simplifier considérablement la marche des opérations.

(3) N_i est comme toujours le nombre total des formules i-excitées.

Signalons pour terminer une autre simplification qui peut encore se présenter. Lorsque deux classes de formules seulement interviennent de façon notable dans le calcul des Z_i pour une molécule donnée, il n'est pas nécessaire de résoudre l'équation séculaire. On peut appliquer une formule toute faite que nous avons trouvée à l'aide du raisonnement suivant : Supposons que, d'après l'étude d'un tableau du genre de celui que nous venons de construire, nous soyons amenés à penser que seules les formules p et $p + 1$ excitées sont importantes dans la représentation d'une molécule. Nous définirons alors la molécule par la formule

$$\psi = \sum_{i_1} \psi_{i1} + Z \sum_{i_2} \psi_{i2},$$

les indices i_1 se rapportant aux formules p excitées et les i_2 aux formules $p + 1$ excitées.

L'énergie de la molécule

$$W = \int \psi^\star H \psi \, d\tau$$

s'écrira

$$W = Q + \frac{b + dZ + fZ^2}{a + cZ + eZ^2} \alpha,$$

en posant

$$\Sigma H_{i_1 j_1} = aQ + b\alpha,$$
$$\Sigma H_{i_1 j_2} = cQ + d\alpha,$$
$$\Sigma H_{i_2 j_2} = eQ + f\alpha.$$

Nous savons déjà calculer chaque terme de ces sommes et nous pourrons simplifier le calcul des sommes en découpant la matrice H, comme nous l'avons déjà dit. La molécule sera d'autant plus stable que sera grande l'énergie de résonance. On est donc conduit à écrire que dans l'état fondamental de la molécule le coefficient de α doit atteindre son maximum, c'est-à-dire que

$$Z = \frac{-(af - eb) \mp \sqrt{(af - eb)^2 - (cf - ed)(ad - bc)}}{cf - ed}$$

(on prendra la détermination + ou — du radical suivant le signe du dénominateur).

En résumé la généralisation des idées de Swartholm conduit à admettre que, si l'on appelle $2p$ le poids supposé commun à toutes les formules p excitées associées à une molécule, N_{pk} le nombre des formules p excitées possédant une liaison ineffective aboutissant en un sommet k et M_{pj} le nombre des formules p excitées possédant la même liaison effective j, la charge de la zone de sommet k est

$$Q_{sk} = \left[\sum_{i=1}^{i=n} Z_i N_{ik} \right] e$$

et la charge de la zone de liaison j est

$$Q_{lj} = \left[\sum_{i=0}^{i=n} Z_i M_{lj} \right] e$$

(e = charge de l'électron, n = nombre de paires d'électrons π).

Le calcul des N_{pk} et des M_{pj} pourra se faire aisément en utilisant la méthode que nous avons déjà proposée ici.

Le calcul des Z_i pourra être mené de la façon suivante. Pour le type de molécules étudiées on construit un tableau du genre de celui que nous avons construit dans le cas des chaînes aromatiques linéaires. Cela permet de connaître quelles sont pour chaque valeur de n les classes de formules importantes.

En général, elles sont au nombre de 2 ou de 3.

Si elles sont au nombre de 2 on calcule les Z par notre méthode du maximum de résonance.

Si elles sont au nombre de 3 on construit et résoud l'équation séculaire de Slater selon la méthode de Pauling en simplifiant par le procédé du découpage de la matrice H.

Dans tous les cas on mène ces calculs pour quelques valeurs de n. On construit les courbes

$$Z_n = f(n)$$

et on interpole ou extrapole pour les autres valeurs de n.

On peut ainsi pour une molécule quelconque calculer les charges existant dans ces différentes zones et les reporter sur un diagramme.

Voici ce que cela donne dans le cas du naphtalène;

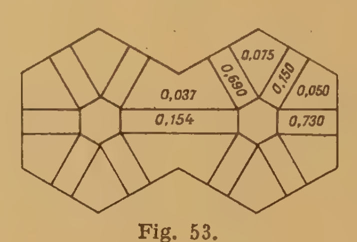


Fig. 53.

On peut aussi, de façon plus parlante, construire des diagrammes en utilisant les notations suivantes :

Sommets	•	Charge nulle	0,000 e
	○	„ comprise entre 0 et 0,075 e	
	▮	„ „ „ 0,075 „ 0,100 e	
	●	„ „ „ 0,100 „ 0,150 e	
	⦿	„ supérieure à 0,150 e	
Liaisons	———	Charge nulle	0,000 e
	======	„ comprise entre 0 et 1,000 e	
	▬▬	„ „ „ 1 et 1,500 e	
	══	„ „ „ 1,5 „ 2,000 e	

Fig. 54.

Voici ce que l'on obtient alors dans le même cas du naphtalène :

Fig. 55.

Le prochain Chapitre est consacré à l'étude des premiers diagrammes obtenus par cette voie et aux applications que l'on peut en tirer quand à l'interprétation ou même à la prévision des propriétés chimiques des corps.

Utilisation des diagrammes moléculaires absolus dans l'interprétation et la prévision des propriétés chimiques des molécules.
(Daudel et Pullman).

1. Relation entre la charge électronique et la réactivité chimique. — Dans quelle mesure les diagrammes peuvent-ils interpréter ou permettre de prévoir les propriétés chimiques des corps ? Tout dépend de la finesse des hypothèses que l'on peut faire sur la nature des liens qui unissent la charge électronique des molécules et leur réactivité chimique. Pauling admet que la réactivité croît le plus souvent avec la charge. Hückel est parfois conduit à des conclusions inverses. Nous admettrons généralement l'hypothèse de Pauling; mais, considérant que le mot réactivité est par trop vague, nous nous sommes efforcés d'établir une correspondance entre chaque type de distribution possible de la charge et la forme particulière de réactivité que cette distribution doit engendrer. Voici les hypothèses que nous avons formulées. Nous avons supposé que :

1° *Une zone de sommets peut réagir par substitution ou par addition d'atomes. Elle est d'autant plus apte à réagir ainsi qu'elle est plus chargée;*

2° *Une zone de liaison ne peut réagir que par addition de molécule et d'autant mieux qu'elle est plus chargée;*

3° *Bien entendu, s'il existe sur une même molécule deux zones de sommet chargées, celles-ci peuvent à elles deux additionner une molécule.*

Le Tableau suivant résume ces hypothèses :

1 sommet chargé = Réactions de substitution et réactions d'addition d'atomes.
2 sommets chargés = En plus réactions d'addition de molécules.
1 liaison chargée = Réaction d'addition de molécules.

Réactions de substitution = sommet chargé,
» d'addition d'atomes = sommet chargé,
» d'addition de molécules = 2 sommets chargés ou 1 liaison chargée.

A l'aide de ces hypothèses et des diagrammes moléculaires, on peut comprendre aisément de nombreuses propriétés des composés chimiques.

2. Interprétation de quelques propriétés des molécules. Le caractère aromatique, l'hydrogénation du naphtalène, la diène synthèse. — Réunissons tout d'abord dans un tableau les diagrammes moléculaires de quelques dérivés aromatiques.

	C_{sa}	$C_{s\,max}$	C_{la}	$C_{la\,max}$
	0,070	0,070	0,930	0,930
	0,078	0,087 (α)	0,890	1,150 (αβ)
	0,093	0,140 (meso) 0,196 (1)	0,860	1,230
	0,094	0,097 (meso ou 4)	0,820	1,220
	> 0,100	> 0,156 0,143 (meso)	< 0,835	1,180

Fig. 56.

Dans ce tableau C_{sa} représente dans chaque cas la charge moyenne des sommets où peut avoir lieu une réaction, C_{smax}, la charge des sommets les plus chargés, C_{la} la charge moyenne des liaisons pouvant réagir et C_{lmax} la charge des liaisons les plus actives. Comparons une liaison purement

2 ou

Fig. 57.

éthylénique à une liaison aromatique (celle du benzène par exemple).

0,07 0,93 0,07 ou

Fig. 58.

La zone de la liaison est considérablement appauvrie en électrons : *elle est donc moins apte à l'addition des molécules.* Mais les zones des sommets sont enrichies en électrons *donc plus aptes aux*

réactions de substitution. La tendance à la substitution tend à supplanter la tendance à l'addition : on retrouve bien là ce que l'on sait être le *caractère aromatique* ([4]). Des phénomènes plus fins peuvent être interprétés. On comprend de suite, par exemple, que l'hydrogène *naissant*, qui n'agit que très difficilement sur le benzène parce que les sommets de celui-ci sont peu chargés, puisse agir très bien sur le naphtalène qui, lui, possède des *sommets* plus chargés.

Pour montrer la précision des renseignements que l'on peut obtenir en utilisant notre méthode nous étudierons plus en détail le cas de l'*hydrogénation du naphtalène.* On sait que selon que l'on utilise l'hydrogène atomique ou l'hydrogène moléculaire, le résultat de cette opération est totalement différent. Nous pensons que cela est dû à ce que l'hydrogène moléculaire peut se fixer soit sur une zone de liaison, soit sur un ensemble de deux zones de sommet, alors que la fixation de l'hydrogène atomique ne peut se faire que sur des zones de sommet exclusivement; les zones de liaison étant inaptes à sa fixation.

L'utilisation de nos diagrammes, compte tenu de cette remarque, qui n'est pas autre que l'application de nos hypothèses générales au cas de l'action de l'hydrogène, permet de prévoir de la façon la plus complète tout ce qui se passe effectivement. Le tableau suivant en rend compte :

Fig. 59.

Fig. 60.

Pour préparer le raisonnement, nous commençons par y représenter l'hydrogénation du benzène par l'hydrogène moléculaire. La première molécule H_2 se fixe sur une zone de liaison quelconque. On obtient alors le 1.2-dihydrobenzène; mais celui-ci possède deux zones de liaison plus chargées, donc plus réactives que celle du benzène lui-même. Puisque l'on se trouve dans des conditions où le benzène s'hydrogène, ces deux liaisons devront *a fortiori* s'hydrogéner et voilà pourquoi le 1.2-dihydrobenzène n'est pas isolable et pourquoi l'hydrogénation du benzène donne directement le cyclohexane.

Le cas du naphtalène est plus complexe : 1° dans le cas de l'hydrogène moléculaire, où l'on suppose que celui-ci se fixe d'abord en 1.2 ou 1.4 (processus l'un et l'autre compatibles avec nos hypothèses), on obtient un corps (le 1.2 ou le 1.4-dihydronaphtalène selon le processus choisi) qui possède une liaison plus chargée que celle du naphtalène. Elle doit donc s'hydrogéner immédiatement. Il se forme alors le 1.2.3.4-tétrahydronaphtalène dont les liaisons sont, au contraire, moins chargées que celles du naphtalène; on peut donc s'arrêter à ce stade et isoler ce corps. Si au contraire on augmente la puissance de l'hydrogénation, on obtiendra le décahydronaphtalène par analogie avec le cas du benzène; 2° l'hydrogène atomique lui, doit, d'après nos hypothèses, se fixer nécessairement en 1.4; il se forme le 1.4-dihydronaphtalène.

Comme nous l'avons déjà dit, il possède une liaison plus chargée que celle du naphtalène. Mais ici, cela n'a pas d'importance (l'hydrogène atomique n'agit pas sur les zones de liaison). Ce qui compte, c'est le fait que ses sommets sont moins chargés que ceux du naphtalène.

On pourra donc l'isoler. Voilà pourquoi dans l'hydrogénation du naphtalène on peut s'arrêter au stade dihydro quand on utilise l'hydrogène atomique alors que l'hydrogène moléculaire, habituellement moins réactif, donne au contraire directement le corps tétrahydrogéné.

Signalons enfin que l'énergie de résonance du dérivé 1.4 n'est que de 1,1 α alors que celle du 1.2 est 1,3 α. On peut donc prévoir une isomérisation facile du 1.4 en 1.2. C'est bien encore ce que l'expérience confirme.

Pour terminer montrons comment notre théorie rend compte de *la diène synthèse.* Le 1.2-dihydrobenzène, dont nous avons donné la diagramme précédemment, fournit un exemple de diène. Il possède en 3 et 6 deux sommets *particulièrement chargés et en 4.5 un embryon de liaison éthylénique.* Tous les diènes présentent une structure semblable. On comprend alors aisément la grande tendance qu'ont ces corps à fixer des groupements en 1 et 4 que ce soient des molécules ou des atomes libres comme ceux de l'hydrogène naissant. C'est pourquoi, par exemple, le butadiène fixe l'hydrogène atomique en 1.4 en donnant le 2.3-butène, la réaction s'arrêtant à ce stade, car ce corps ne

([4]) La grande stabilité des molécules aromatiques étant expliquée en outre par l'énergie de résonance.

ossédant plus de sommets chargés n'est plus, en ffet, hydrogèné par l'hydrogène naissant. Les hilodiènes sont des corps qui renferment des aisons activées d'un des types suivants :

Fig. 61.

Le schéma suivant interprète alors immédiatement ı diène synthèse (addition en 1.4 sur le diène es sommets actifs du philodiène suivie d'une ansformation de l'embryon de liaison éthyléique 2.3 en une véritable double liaison).

Fig. 62.

3. **Note sur l'état excité et la polarisation des nolécules.** — Tous les diagrammes que nous avons tilisés jusqu'à présent représentaient des molécules ans leur état fondamental. Le diagramme représentant une molécule dans un état excité donné est n effet généralement distinct de celui qui la symbose dans son état fondamental. C'est ainsi que le yclopentadiène est représenté dans son état fondamental par le diagramme suivant :



Fig. 63.

alors que, dans l'un de ses états excités, il a l'aspect ci-après :

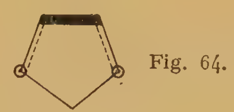


Fig. 64.

On assiste ici sous l'influence de l'excitation à un rejet des charges vers les zones des sommets. L'activité chimique de ces sommets se trouve par là même accrue. Ce fait semble assez général. On comprend pourquoi les molécules excitées sont généralement plus réactives que les molécules dans leur état fondamental, toutes considérations énergétiques prises à part. *Finalement, à chaque état excité correspondra un diagramme moléculaire particulier.* C'est encore là une supériorité des diagrammes sur les formules développées qui, elles, restent inchangées sous l'influence de l'excitation.

Signalons enfin que lorsque l'on approche d'une molécule, une autre molécule, celle-ci polarise celle-là (Pauling) *et les diagrammes moléculaires se trouvent modifiés.* C'est un point qu'il ne faut pas oublier dans la prévision des propriétés chimiques des corps, et dans l'interprétation des phénomènes de catalyse par exemple.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, p. 1109.
. Pauling, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, p. 280.
. Pauling et G. W. Wheland, *ibid.*, 1933, **1**, p. 362.
. Sherman, *ibid.*, 1934, **2**, p. 488.
. W. Wheland, *ibid.*, 1935, **3**, p. 230 et 356.
. Rumer, *Nach. der Gesellschaft d. Wiss. zu Göttingen*, 1932, p. 337.
Swartholm, *Ark. f. Kem. Min. Geol.*, mai 1941, **15** A, n° **13**.
C. V. Jonnson, *ibid.*, n° **14**.
R. Daudel et A. Pullman, *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, p. 599; 1945, **220**, p. 888; 1945, **221**, p. 201; 1945, **221**, p. 247; 1945, **221**, p. 298; 1946, **222**, p. 86 et 288.
A. Pullman, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, p. 736.

SUR UNE THÉORIE DE LA VISCOSITÉ DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES LIÉE A LEUR STRUCTURE. II.

Par Maurice JOLY.
Institut Pasteur, Service de Chimie Physique.

Énergie d'interaction des chaînes. — Nous avons établi dans la Ire Partie de ce travail [1] que l'on pouvait admettre l'additivité des énergies d'interaction : chaque groupement, chaque fonction se comportant de manière autonome. Il suffit donc de calculer les énergies v_m et v'_m pour chaque type de groupement fonctionnel C_m de la chaîne considérée et d'en faire la somme.

Dans le cas de chaînes normales à la surface de l'eau, on obtient une expression de la forme

$$v = \sum_m n_m v_m = -\sum_m n_m B_m r_i^{-6},$$

le Σ étant étendu à tous les éléments de la chaîne n_m étant le nombre d'éléments du type C_m et r_i étant la distance réticulaire commune à tous les groupements fonctionnels de la chaîne. (Nous avons vu dans un paragraphe précédent comment on déterminait les B_m et B'_m à partir des données de la calorimétrie.)

Lorsque, par suite de l'agitation thermique de l'ensemble de la molécule étudiée ou de la déformation de cette molécule consécutivement à des rotations autour des liaisons simples du squelette carboné, des chaînes ou des parties de chaîne peuvent effectuer des déplacements relatifs tels que des éléments homologues de deux chaînes voisines puissent se rapprocher à un minimum de distance égal à ρ_m, l'énergie moyenne d'interaction est donnée pour chaque élément par

$$\frac{-B_m}{2(r_i - \rho_m)} \int_{\rho_m}^{2r_i - \rho_m} \frac{dr}{r^6} = \frac{-B_m}{10(r_i - \rho_m)} \left[\frac{1}{(\rho_m)^5} - \frac{1}{(2r_i - \rho_m)^5} \right].$$

C'est en effet la valeur moyenne de $-B_m r^{-6}$ lorsque r varie entre ρ_m et $2r_i - \rho_m$ distance maximum pouvant séparer des groupements fonctionnels homologues dont l'amplitude d'agitation thermique est $r_i - \rho_m$.

D'une manière analogue, lorsque les deux extrémités d'une chaîne n'ont pas des mouvements de même amplitude, ou que l'une des extrémités est fixe alors que l'autre est mobile, les minima de distance étant ρ_1 et ρ_2 pour les deux extrémités, la valeur moyenne de l'énergie d'interaction est par élément

$$\frac{-B_m}{2\left(r_i - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right)} \int_{\frac{\rho_1+\rho_2}{2}}^{2r_i - \frac{\rho_1+\rho_2}{2}} \frac{dr}{r^6} = \frac{-B_m}{10\left(r_i - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right)} \left[\frac{1}{\left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right)^5} - \frac{1}{\left(2r_i - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right)^5} \right].$$

Remarquons que dans le cas où les chaînes obliques comprennent un nombre assez élevé de carbones, on obtient une meilleure valeur de l'énergie moyenne d'interaction en fractionnant la chaîne en tronçons de 4 à 6 carbones, chaque tronçon ayant ses valeurs particulières de ρ_1 et ρ_2.

Énergie d'interaction des groupements polaires. — Dans le cas où les groupes polaires sont fixés à la surface de l'eau ou sur une chaîne normale à cette surface, on a

$$v' = \sum_m n_m v'_m = -\sum_m n_m B'_m r_i^{-3}.$$

Dans le cas où l'agitation thermique permet aux groupements de se rapprocher à la distance ρ_m, la valeur moyenne de l'interaction est

$$\frac{-B'_m}{2(r_i - \rho_m)} \int_{\rho_m}^{2r_i - \rho_m} \frac{dr}{r^3} = \frac{-B'_m}{4(r_i - \rho_m)} \left[\frac{1}{(\rho_m)^2} - \frac{1}{(2r_i - \rho_m)^2} \right].$$

Viscosité superficielle du film d'eau entraîné par la couche monomoléculaire. — Dans l'étude générale de la viscosité superficielle [1, 2, 3] nous avons mis en évidence le rôle de la viscosité du support de la couche; nous avons considéré le gradient de vitesse au sein de l'eau suivant la normale à la surface et avons été amenés, ainsi que d'autres auteurs [100 à 102], à admettre que les molécules de l'eau en contact avec celles de la

(1) *Journal de Physique*, 3, 1946, p. 83.

ouche monomoléculaire se déplaçaient à la même itesse que celle-ci. Le phénomène que nous allons nalyser maintenant est tout autre.

Nous allons envisager la couche la plus supericielle des molécules d'eau et étudier le mouvement elatif de ces molécules dans leur plan. Nous déterminerons la viscosité qui y correspond en admettant que le mouvement des molécules d'eau dans le plan de la surface de l'eau s'effectue suivant le même mécanisme que celui de la couche monomoléculaire étalée sur la surface de l'eau. Nous ferons l'hypothèse que chaque groupement polaire de la couche monomoléculaire qui est fixé sur l'eau entraîne dans son mouvement les molécules d'eau qui lui sont adjacentes.

Nous admettrons également que, par suite de l'existence du champ superficiel, il y a modification de la structure de l'eau et répartition hexagonale des molécules d'eau en surface, ceci par analogie avec ce qui se passe dans le cas de l'hydratation des silicates [103] ou de l'eau de cristallisation de l'ammoniac-acétaldéhyde [104]. Comme dans le cas de ces composés solides, nous supposerons que la couche d'eau superficielle a la structure d'un réseau d'hexagones gauches non centrés [105], superposition de deux réseaux plans d'hexagones centrés décalés l'un par rapport à l'autre et nous admettrons que ce réseau gauche se comporte comme une surface unique : c'est la surface sur laquelle sont effectivement fixées les molécules de la couche monomoléculaire. Les potentiels d'interaction étant des quantités scalaires, il y a additivité de l'action des diverses molécules d'eau comme si elles étaient coplanaires. On peut donc faire le calcul approché de la viscosité propre de l'eau en envisageant une couche d'eau « équivalente » plane. En ne tenant pas compte d'un éventuel changement de densité de l'eau en surface, on trouve alors pour l'eau un encombrement moléculaire de 9,6 Å² auquel correspond une distance réticulaire moyenne de 3,34 Å.

Premier cas. — La totalité du film superficiel de l'eau est « rigidement » liée à la couche monomoléculaire, c'est-à-dire que lorsqu'une molécule de la couche se déplace par rapport à ses voisines, elle entraîne dans son mouvement, et à la même vitesse qu'elle, toutes les molécules d'eau qui tapissent la portion de surface qu'elle occupe dans la couche. Par suite, chaque molécule de la couche monomoléculaire entraîne en moyenne $\frac{\sigma}{9,6}$ mol d'eau.

Envisageons les groupes de molécules d'eau liés à deux molécules voisines du film et calculons l'énergie d'interaction de ces deux groupes. Pour cela, considérons deux molécules d'eau prises respectivement dans chacun des groupes. Leur distance peut varier de 3,34 Å à $(2r - 3,34)$ Å; la valeur moyenne de leur interaction est donc

$$\frac{1}{2(r-3,34)}\int_{3,34}^{2r-3,34}\frac{4,12.10^3\,dr}{r^3} = \frac{4,12.10^3}{4(r-3,34)}\left[\frac{1}{(3,34)^2}-\frac{1}{(2r-3,34)^2}\right],$$

puisqu'on a vu par ailleurs que le potentiel d'interaction de deux molécules d'eau est donné approximativement par $v' = 4,12.10^3 r^{-3}$.

Chaque molécule d'un groupe agissant sur toutes celles de l'autre groupe, le potentiel d'interaction des deux groupes est égal au produit du potentiel moyen d'interaction de deux molécules d'eau par le carré du nombre de molécules de chaque groupe $\left(\frac{\sigma}{9,6}\right)^2$.

Finalement, comme $V' = 9v'$, pour chaque concentration superficielle de la couche monomoléculaire, on a

$$V'_{(H_2O)} = 9\,\frac{4,12.10^3}{4(r-3,34)}\left(\frac{\sigma}{9,6}\right)^2\left[\frac{1}{(3,34)^2}-\frac{1}{(2r-3,34)^2}\right] \text{ (2)}.$$

Deuxième cas. — La densité superficielle des

(2) Le calcul précédent suppose que toutes les molécules d'eau d'un groupe sont au voisinage immédiat (distance 3,34 Å) d'une molécule d'eau d'un groupe voisin, donc, que le nombre de molécules d'eau du groupe est suffisamment petit pour qu'elles soient toutes à la périphérie de ce groupe. Dans le cas où cette condition n'est pas réalisée, il faut considérer à l'intérieur du groupe des couches concentriques de molécules d'eau (répartition quasi hexagonale) dont le minimum de distance à un groupe voisin est $3,34 + (z-1)\,2,88$ pour la couche de rang z. Le calcul de l'interaction de deux tels groupes s'effectue alors de la façon suivante : le nombre de molécules d'eau de la couche de rang z est

$$\alpha_z = 0,94[r - 3,34 - 2,88(z-1)] = 0,94(r - 2,88z - 0,46).$$

Le potentiel v' est donné par

$$v' = \sum_1^z \left\{ \alpha_z^2\,\frac{4,12.10^3}{4(r-2,88z-0,46)} \times\left[\frac{1}{(2,88z+0,46)^2}-\frac{1}{(2r-2,88z-0,46)^2}\right] + \alpha_z\sum_1^z \alpha_{y(\neq z)}\,\frac{4,12.10^3}{4[r-1,44(y+z)-0,46]} \times\left\{\frac{1}{[1,44(y+z)+0,46]^2} - \frac{1}{[2r-1,44(y+z)-0,46]^2}\right\}\right\}$$

avec

$$\sum_1^z \alpha_z = \frac{\sigma}{9,6}.$$

Pratiquement le calcul est simple lorsque le nombre de molécules de chaque groupe est petit (cas des couches classiques) ou lorsque ce nombre est très grand (cas des protéines) car alors tous les termes correspondant à $z > 2$ sont négligeables devant les premiers.

groupes polaires de la couche est trop faible pour que toutes les molécules de la couche superficielle de l'eau soient rigidement liées à la couche monomoléculaire, c'est-à-dire qu'il existe sur la surface de l'eau des molécules d'eau qui ne sont pas adjacentes à un groupement polaire quelconque de la couche monomoléculaire. On est conduit dans ce cas à considérer les groupes de molécules d'eau envisagés dans le paragraphe précédent comme entourés de molécules d'eau non rigidement liées qui se déplacent les unes par rapport aux autres et par rapport aux groupes à la façon d'un fluide visqueux. On peut alors obtenir une valeur approximative de la viscosité propre de l'eau en menant le calcul de la façon suivante :

En moyenne le nombre des molécules d'eau qui accompagnent chaque groupe est $p = \frac{\sigma}{9,6} - \beta$, β étant le nombre de molécules d'eau rigidement liées aux molécules de la couche superficielle. La répartition hexagonale étant admise, le nombre de couches concentriques de molécules d'eau intercalées entre deux groupes voisins est $m = \frac{r - r_\beta}{2,88}$, r_β étant le diamètre des groupes (distance réticulaire dans la couche monomoléculaire lorsque la concentration superficielle est telle que les groupes contiennent la totalité des molécules du film d'eau).

Le déplacement moyen de chaque molécule d'eau d'accompagnement lorsqu'un groupe passe d'une position d'équilibre à la position voisine est $\left(\frac{r}{m+1}\right)$ ce qui correspond à un nombre de sauts élémentaires égal à $\frac{r}{3,34\,(m+1)}$. On a vu plus haut que l'énergie exigée pour un saut est θ, donc, pour une molécule d'eau, $\frac{4,12.10^3}{(3,34)^3} = 110$. Mais ceci suppose qu'une molécule saute de sa position initiale à une place libre voisine. On peut considérer qu'au cours de leur déplacement les p molécules d'eau d'accompagnement sont réparties en $\sqrt{p}$ files et que les sauts se font de proche en proche; il suffit donc de créer $\sqrt{p}$ trous dans le film d'eau. On a vu que l'énergie nécessaire pour faire une place libre dans un film était égale à W, donc pour l'eau à 990.

Remarque. — Dans tout ce qui précède, il ne s'agit que de valeurs moyennes, de valeurs statistiques; il est évident que dans le processus « fin » du mouvement de l'eau d'accompagnement de chaque molécule de la couche superficielle étudiée prise isolément, n'interviennent que des nombres entiers de files, de sauts et de molécules.

Dans le cas où l'on a affaire à des couches monomoléculaires très diluées, il est raisonnable d'admettre (et l'expérience confirme indirectement) que la totalité des molécules d'eau de la surface ne participent pas au mouvement. On supposera qu'au delà de la deuxième couche de molécules d'eau entourant chaque groupe, il n'y a plus transmission notable du mouvement. Un calcul très simple montre immédiatement que le déplacement moyen des molécules d'eau d'accompagnement est désormais $\frac{r}{3}$ et le nombre de sauts $\frac{r}{10}$; le nombre des molécules d'eau d'accompagnement ne varie plus avec la concentration de la couche monomoléculaire et le nombre moyen de files reste constant.

En résumé, l'énergie nécessaire au déplacement de l'eau est

$$\Delta\mathcal{F}_{(H_2O)} = W_{(H_2O)}(r) + \theta_{(H_2O)}(r) = 10\,\nu'_{(H_2O)}(r)$$

dans le premier cas et

$$\Delta\mathcal{F}_{(H_2O)} = 990\sqrt{p} + 110\,pr/3,34(m+1) + 10\,\nu''_{(H_2O)}(r_\beta)\,(r_\beta/r)^3$$

dans le second cas, avec

$$\nu'_{(H_2O)}(r) = \frac{4,12.10^3}{4(r-3,34)}\left(\frac{\sigma}{9,6}\right)^2\left[\frac{1}{(3,34)^2} - \frac{1}{(2r-3,34)^2}\right],$$

$$\nu''_{(H_2O)}(r_\beta) = \frac{4,12.10^3}{4(r_\beta-3,34)}\left(\frac{\sigma_\beta}{9,6}\right)^2\left[\frac{1}{(3,34)^2} - \frac{1}{(2r_\beta-3,34)^2}\right],$$

σ_β étant l'aire moléculaire correspondant à une distance réticulaire égale à r_β; p, m, β et r_β étant ceux définis plus haut.

Remarque. — Pour plus de précision, on peut, dans l'expression de $\nu'_{(H_2O)}$ et $\nu''_{(H_2O)}$, faire intervenir l'effet de l'agitation thermique, c'est-à-dire prendre la valeur moyenne de ces grandeurs lorsque la distance de deux groupes voisins varie de r_γ à $2r - r_\gamma$, r_γ étant la distance minima des deux groupes considérés au cours de l'agitation. En général ce terme correctif est petit.

Nous avons ainsi calculé tous les termes de l'énergie d'activation dont l'expression générale est

$$\Delta\mathcal{F} = \Delta\mathcal{F}_i + \Delta\mathcal{F}_{H_2O}.$$

Application du calcul de l'énergie d'activation à la détermination de la structure moléculaire des couches superficielles. — Nous avons vu que la théorie développée dans le présent travail montre que la variation de l'énergie d'activation en fonction de l'aire moléculaire est représentée par une ligne brisée. D'autre part, nous avons indiqué que les valeurs expérimentales de la viscosité superficielle conduisent à des valeurs de l'énergie d'activation qui se situent avec une bonne approximation sur des lignes brisées (*fig.* 1).

En outre, le calcul de l'énergie d'interaction des chaînes que nous venons d'effectuer dans les paragraphes précédents prouve qu'une modification même faible de la disposition de ces chaînes entraîne un changement notable de l'énergie d'activation et, comme la viscosité superficielle est une exponentielle

de cette énergie, il en résulte des variations considérables du coefficient de viscosité. Par suite, la comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques obtenues pour diverses configurations des molecules va nous renseigner de façon très précise sur les « formes » des molécules dans les différents états d'équilibre de la couche monomoléculaire. La détermination a été faite pour toute une série d'acides gras et de triglycerides. Nous nous contenterons ici de donner un exemple de couche mésomorphe, un exemple de couche liquide et un exemple de couche gazeuse. Nous verrons en particulier que la théorie précédente permet de rendre compte de la croissance de la viscosité superficielle avec l'aire moléculaire dans le cas des couches liquides et gazeuses.

Viscosité superficielle des couches d'acide palmitique. — Considérons une couche d'acide palmitique étalée sur HCl, $\frac{N}{100}$, à 25°,3. L'isotherme d'une telle couche a l'allure donnée par la figure 7;

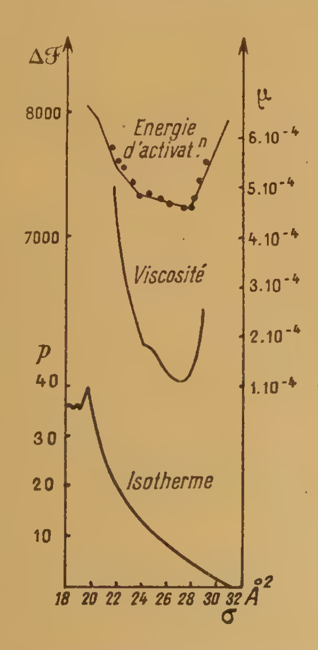


Fig. 7. — Acide palmitique sur HCl, N/100, à 25°,3.

on sait par ailleurs [25] qu'entre 20,5 Å² et 23,5 Å² on a affaire à l'état mésomorphe et qu'au delà de 23,5 Å² on est en présence de l'état mésomorphe dilaté.

Nous admettrons que dans l'état mésomorphe l'agitation de translation des groupements polaires fixés à la surface de l'eau est négligeable et que, sous l'effet de l'agitation thermique, les molécules peuvent tourner librement autour des normales à la surface de l'eau passant par les groupements polaires.

Dans ce qui va suivre, nous serons amenés à parler de chaînes fléchies; il est bien évident qu'il ne s'agit là que d'un schéma, d'une image simplificatrice plus ou moins grossièrement approchée qui facilite les calculs en faisant intervenir des distances moyennes entre groupements fonctionnels homologues de chaînes voisines. En fait, les déformations des chaînes se font par rotation autour des liaisons C—C en respectant les angles de valence du carbone [106 à 115]; les squelettes carbonés ne restent pas plans, ils deviennent gauches de façon à concilier l'agitation thermique, les forces de Van der Waals et la constance des angles des liaisons aliphatiques.

L'expression chaîne fléchie $k - l$ signifie qu'au point de vue des interactions tout se passe comme si le groupement CH_3 et k groupements CH_2 de la chaîne étaient sur une verticale à la distance 4,44 Å des groupements homologues de la chaîne voisine dans sa position la plus rapprochée au cours de la rotation de la molécule, les l autres CH_2 étant sur une oblique reliant la verticale précédente au groupement polaire fixé sur l'eau.

Dans le cas des couches mesomorphes d'acides gras, les aires moléculaires sont suffisamment petites pour que la totalite des molécules d'eau de la surface soit rigidement liee à la couche monomoléculaire.

Compte tenu des réserves signalées plus haut, on obtient une bonne superposition des courbes théoriques et expérimentales de l'énergie d'activation (*fig.* 7) en prenant, pour les différents états d'équilibre, les dispositions schématiques de chaînes données par le tableau suivant :

État A :

$\sigma = 19{,}5$ Å²; $r = 4{,}77$ Å; chaîne oblique;

$v'_{(H_2O)} = 188$, $v'_{-COOH} = 193$,

d'où $v' = 381$ et $V' = 3429$;

$v = 450$, d'où $V = 3456$ et $W = 6885$.

L'état stable dans lequel se fait le déplacement des molécules correspond à la chaîne verticale puisque $0{,}94 . 4{,}77 = 4{,}47$, très voisin de 4,44. Il y correspond $v_{4,44} = 534$; d'où

$\theta_{4,44} = 915$; $V_{4,44} = 3417$ et $W_{4,44} = 6846$

et par suite $W - W_{4,44} = 39$; d'où finalement

$$\Delta\mathcal{F}_A = 8030.$$

État B :

$\sigma = 20{,}5$ Å²; $r = 4{,}88$ Å; chaîne fléchie 1-13;

$v'_{(H_2O)} = 200$, $v'_{-COOH} = 179$,

d'où $v' = 379$ et $V' = 3411$;

$v = 480$, d'où $V = 3071$ et $W = 6482$.

Le déplacement se fait avec les chaînes verticales puisque $0{,}94 . 4{,}88 = 4{,}58$. On a par suite $v_{4,44} = 464$; d'où

$V_{4,44} = 2970$, $\theta_{4,44} = 843$ et $W_{4,44} = 6381$;

par conséquent $W - W_{4,44} = 101$ et finalement

$$\Delta\mathcal{F}_B = 7930.$$

Etat B' :

$\sigma = 22$ Å²; $r = 5{,}07$ Å; chaîne fléchie 3-11;

$\nu'_{(H_2O)} = 212$, $\nu'_{-COOH} = 160$,

d'où $\nu' = 372$ et $V' = 3348$;

$\nu = 387$, d'où $V = 2477$ et $W = 5825$.

Le déplacement des molécules se fait dans l'état A puisque $0{,}94.5{,}07$ est pratiquement égal à $4{,}77$. Par suite $v_{4.77} = 368$; d'où

$V_{4,77} = 2355$, $\theta_{4,77} = 740$ et $W_{4,77} = 573$;

donc $W - W_{4.77} = 158$ et finalement

$$\Delta\mathcal{F}_{B'} = 7550.$$

État C :

$\sigma = 23{,}5$ Å²; $r = 5{,}23$ Å; chaîne fléchie 6-8;

$\nu'_{(H_2O)} = 226$, $\nu'_{-COOH} = 145$,

d'où $\nu' = 371$ et $V' = 3339$;

$\nu = 343$, d'où $V = 2197$ et $W = 5536$.

L'état stable dans lequel se fait le déplacement des molécules est l'état $B (r = 4{,}88$ Å) puisque $0{,}94.5{,}23 = 4{,}9$. On a donc $v_{4.88} = 313$; d'où

$V_{4,88} = 2006$, $W_{4,88} = 5345$,

$\theta_{4,88} = 684$ et $W - W_{4,88} = 191$;

d'où finalement

$$\Delta\mathcal{F}_C = 7370.$$

État D :

$\sigma = 27{,}5$ Å²; $r = 5{,}66$ Å; chaîne fléchie 11-3;

$\nu'_{(H_2O)} = 271$; $\nu'_{-COOH} = 115$,

d'où $\nu' = 386$ et $V' = 3474$;

$\nu = 253$, d'où $V = 1619$ et $W = 5093$.

Le déplacement se fait dans l'état C ($r = 5{,}23$ Å) puisque $0{,}94.5{,}66 = 5{,}3$. Par suite $v_{5,23} = 212$; d'où

$V_{5,23} = 1357$, $\theta_{5,23} = 598$,

$W_{5,23} = 4831$ et $W - W_{5,23} = 262$;

d'où finalement

$$\Delta\mathcal{F}_D = 7260.$$

État E :

$\sigma = 31$ Å²; $r = 6{,}01$ Å; chaîne fléchie 13-1;

$\nu'_{(H_2O)} = 313$, $\nu'_{-COOH} = 96$,

d'où $\nu' = 409$ et $V' = 3681$;

$\nu = 231$, d'où $V = 1486$ et $W = 5167$.

Le déplacement des molecules se fait dans l'état $D (r = 5{,}66$ Å) puisque $0{,}94.6{,}01$ est très voisin de $5{,}66$. On a donc $v_{5,66} = 175$; d'où

$V_{5,66} = 1119$, $W_{5,66} = 4800$,

$\theta_{5,66} = 584$ et $W - W_{5,66} = 367$;

d'où finalement

$$\Delta\mathcal{F}_E = 7950.$$

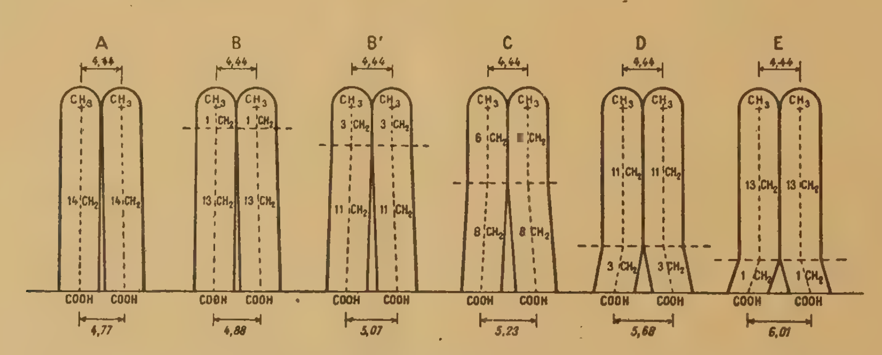


Fig. 8. — Schéma des divers états d'équilibre des molécules d'acide palmitique.

La figure 8 schématise les diverses formes de la molécule d'acide palmitique. On a représenté sur cette figure les positions les plus rapprochées de deux molécules voisines; on constate que pour permettre la rotation des molécules leur inclinaison moyenne est toujours très faible et que, d'autre part, même pour une couche assez peu condensée, il y a fort peu de place libre entre les molécules.

Viscosité superficielle des couches d'acide oléique. — Considérons une couche d'acide oléique étalée sur HCl, $\frac{N}{100}$, à 17°. C'est une couche liquide dont la figure 9 représente l'isotherme. Nous admettrons que, par suite de l'agitation thermique les groupements polaires ne restent pas aux nœuds du réseau hexagonal mais qu'ils exécutent autour de ces positions moyennes des mouvements de translation tels que la plus petite distance entre deux groupements polaires voisins ne devienne pas inférieure à celle qui correspond au début de l'état mésomorphe ($r = 5{,}23$ Å), état pour lequel il y a rotation des molécules sans qu'il y ait translation.

En outre, toute la couche superficielle de l'eau est rigidement liée à la couche monomoléculaire car les distances réticulaires sont telles que chaque molécule de la surface de l'eau est adjacente à une molécule de la couche monomoléculaire.

Par ailleurs, la double liaison éthylénique de l'acide oléique impose un angle de 30° entre les deux tronçons de chaîne qui s'y raccordent [116] et une rigidité locale de l'édifice moléculaire [107, 108, 117 à 119], ce qui, pour des raisons d'encombrement, entraîne une flexion ou un gauchissement de la portion de chaîne comprise entre la double liaison et le groupement CH_3. En effet, il est simultanément indispensable que l'angle de 30° soit conservé et qu'aucune partie des chaînes ne soit en dehors de l'espace qui revient à chaque molécule, dans le réseau.

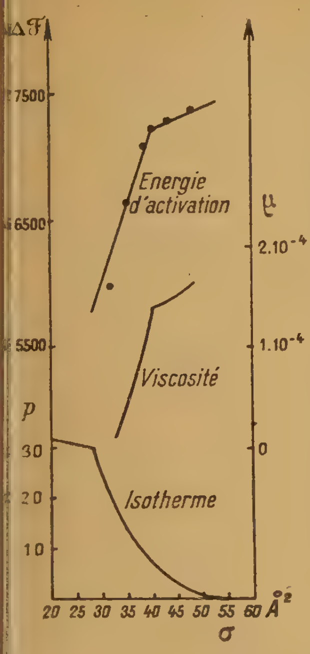


Fig. 9. — Acide oléique sur NCl, N/100, à 17°.

Au point de vaporisation ces conditions sont satisfaites lorsque les deux portions de chaîne comprises entre le groupement polaire et la double liaison et entre la double liaison et le groupement CH_3 sont rectilignes. Au point de saturation, la portion de chaîne inférieure étant rectiligne, il faut que la partie supérieure de la chaîne soit fléchie pour que l'aire moléculaire ne soit que de 28 Å², le CH_3 et 6 CH_2 sont sur une verticale et les deux autres CH_2 sur une oblique reliant cette verticale à la double liaison comme le montre la figure 10. Cette figure donne la disposition des chaînes pour deux molécules voisines dans les deux positions extrêmes déduites l'une de l'autre par rotation de 180° autour d'une normale à la surface passant par le groupement polaire.

Le tableau suivant donne les dispositions de chaîne compatibles avec les conditions précédentes d'angle et d'encombrement. La figure 9 montre que ces schémas conduisent à un bon accord avec les valeurs expérimentales.

État G :

$$\sigma = 28 \text{ Å}^2; \quad r = 5{,}71 \text{ Å};$$

chaîne supérieure fléchie 6-2; chaîne inférieure oblique;

$$v'_{(H_2O)} = 274, \quad v'_{-COOH} = 114,$$

d'où $v' = 388$ et $V' = 3496$;

$v = 258$, d'où $V = 1653$, $W = 5149$, $\theta = 647$

et par suite $\Delta\mathcal{F}_G = 5800$.

Etat H :

$$\sigma = 39 \text{ Å}^2; \quad r = 6{,}74 \text{ Å};$$

chaîne supérieure fléchie 3-5; chaîne inférieure oblique;

$$v'_{(H_2O)} = 400, \quad v'_{-COOH} = 75,$$

d'où $v' = 475$ et $V' = 4279$;

$v = 128$, d'où $V = 822$ et $W = 5101$.

Le déplacement des molécules se fait dans l'état G ($r = 5{,}71$) puisque $0{,}94 . 6{,}74 = 6{,}32$. Par suite $v_{5,71} = 96$; d'où

$$V_{5,71} = 614, \quad v'_{5,71} = 469,$$

d'où

$$V'_{5,71} = 4225, \quad \theta_{5,71} = 565 \quad \text{et} \quad W_{5,71} = 4839;$$

d'où $W - W_{5,71} = 262$ et finalement

$$\Delta\mathcal{F}_H = 7240.$$

Etat I :

$$\sigma = 53 \text{ Å}^2; \quad r = 7{,}86 \text{ Å};$$

chaînes supérieure et inférieure obliques;

$$v'_{(H_2O)} = 561, \quad v'_{-COOH} = 54,$$

d'où $v' = 615$ et $V' = 5538$;

$v = 64$, d'où $V = 410$ et $W = 5948$.

Le déplacement se fait dans l'état G ($r = 6{,}74$ Å) puisque $0{,}94 . 7{,}86 = 7{,}37$. Par conséquent

$$v_{6,74} = 51 \quad \text{et} \quad V_{6,74} = 328; \quad v'_{6,74} = 608,$$

d'où

$$V'_{6,74} = 5477, \quad \theta_{6,74} = 660 \quad \text{et} \quad W_{6,74} = 5805;$$

d'où $W - W_{6,74} = 143$ et finalement

$$\Delta\mathcal{F}_I = 7470.$$

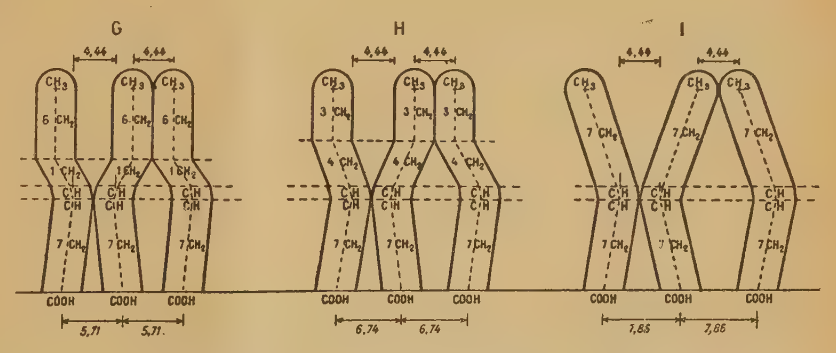


Fig. 10. — Schéma des divers états d'équilibre des molécules d'acide oléique.

Viscosité superficielle des couches de tricaproïne. — Considérons une couche de tricaproïne étalée sur l'eau distillée à 20°. On a affaire à une couche gazeuse dont la figure 11 donne l'isotherme. Par suite de l'encombrement du groupement polaire des triglycérides (*fig.* 12), on est conduit à admettre que les mouvements de translation par agitation thermique ne peuvent se produire qu'au delà de 130 Å² par molécule; pour les concentrations plus élevées, seules les rotations sont possibles.

Les dimensions de ce gronpement polaire montrent

également qu'il y a tout au plus sept molécules d'eau qui lui soient adjacentes. Lorsque la couche est diluée, les autres molécules d'eau constituent

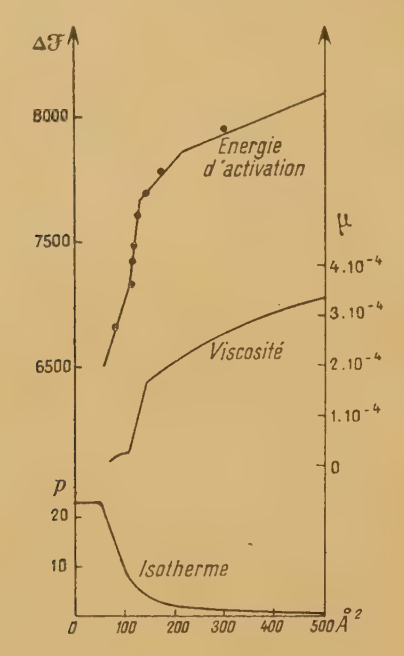


Fig. 11. — Tricaproïne sur H_2O à 20°.

l'eau d'accompagnement et, comme nous l'avons vu dans le paragraphe relatif à la viscosité superficielle propre de l'eau, au delà de deux couches d'eau périphérique (ce qui correspond dans le cas actuel à 210 Å² par molécule de tricaproïne), il n'y a plus entraînement notable de l'eau.

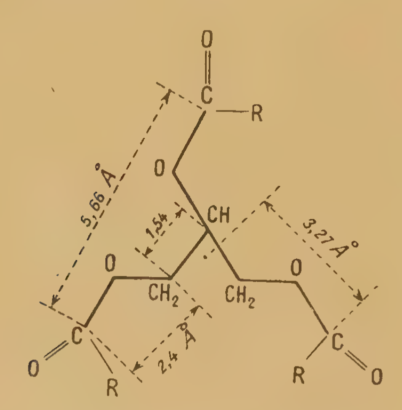


Fig. 12. — Schéma du groupement polaire des triglycérides.

Par ailleurs, chaque molécule comprenant trois chaînes paraffiniques, si v est l'interaction moyenne entre deux chaînes et si l'on admet que les forces de London entre deux molécules sont sensiblement proportionnelles au produit des nombres d'électrons de chacune des deux molécules et que pour des chaînes en contact, comme celles d'une même molécule de triglycéride, les forces d'échange « bloquent » un nombre d'électrons grossièrement proportionnel aux surfaces des chaînes en contact, la surface « libre » de trois chaînes jointives étant sensiblement les 5/6e de leur surface totale, le potentiel d'interaction des parties paraffiniques de deux molécules voisines de triglycérides est de l'ordre de $(3.5/6)^2 v$, soit environ $6v$.

Remarquons que l'encombrement moléculaire au voisinage de la saturation et la symétrie quasi ternaire des triglycérides imposent qu'à l'intérieur d'une même molécule les trois chaînes carbonées soient plus rapprochées les unes des autres que ne le sont des chaînes paraffiniques libres dans l'état solide (3,24 Å au lieu de 4,44 Å) puisque la fluidité de la couche de tricaproïne exige que la distance entre chaînes de molécules voisines ne soit pas inférieure à 4,44 Å. (En effet, la rotation d'un ensemble de trois chaînes verticales de 18,5 Å² de section droite, jointives et groupées en triangle équilatéral, demande une aire moléculaire de 85 Å², alors qu'à la saturation, l'encombrement moléculaire est de l'ordre de 57 Å².) Ces chaînes sont ainsi dans un état de contrainte. Dans la description des divers états d'équilibre, l'expression chaîne contrainte $k - l$ signifiera que le CH_3 et k CH_2 sont à l'empaquettement maximum dans la molécule de triglycéride (distance 3,24 Å²) tandis que les l autres CH_2 sont à la verticale du groupement polaire sur lequel la chaîne considérée est fixée.

La figure 13 donne le schéma des formes moléculaires des divers états d'équilibre de la tricaproïne.

On peut admettre qu'au delà de 480 Å² (encombrement moléculaire qui correspond aux trois chaînes « couchées » sur la surface de l'eau), il n'y a plus de changement discontinu de forme moléculaire et que la couche se comporte comme un gaz réel, l'agitation thermique pouvant rapprocher les molécules jusqu'à un minimum de distance égal à 12,31 Å, distance réticulaire à partir de laquelle, nous l'avons vu, l'agitation thermique commence à se manifester pour les triglycérides par des mouvements de translation des molécules. (Pour ce minimum de distance, les chaînes les plus proches de deux molécules voisines sont verticales et à une distance de 4,44 Å l'une de l'autre.) Pour les très grandes dilutions, si les liaisons intramoléculaires le permettent, les valeurs de la viscosité superficielle n'interdisent pas d'admettre que les chaînes peuvent se coucher à la surface de l'eau, le relèvement se produisant lorsque l'agitation thermique rapproche deux molécules à une distance voisine de 12,31 Å.

Le tableau suivant donne les valeurs de l'énergie d'activation relatives aux divers états d'équilibre de la tricaproïne et la figure 11 montre que l'on a un très bon accord avec l'expérience.

Etat G :

$\sigma = 57{,}5$ Å²; $r = 8{,}18$ Å; chaînes contraintes 4–0 (empaquettement maximum des chaînes);

$v'_{(\mathrm{H_2O})} = 443$, $v'_{\text{trig.}} = 59$,

d'où $v' = 502$ et $V' = 4518$;

$v = 34$, d'où $V = 1298$, $W = 5816$ et $\theta = 705$;

d'où finalement $\Delta\mathcal{F}_G = 6520$.

État H :

$\sigma = 110$ Å²; $r = 11{,}32$ Å; chaînes contraintes 1–3;

$\Delta\mathcal{F}_{\mathrm{H_2O}} = 4930$;

$v'_{\text{trig.}} = 22$, d'où $V' = 198$

(les termes relatifs à l'eau du support sont inclus dans $\Delta\mathcal{F}_{\mathrm{H_2O}}$);

$v = 9{,}5$, d'où $V = 366$ et $W = 564$.

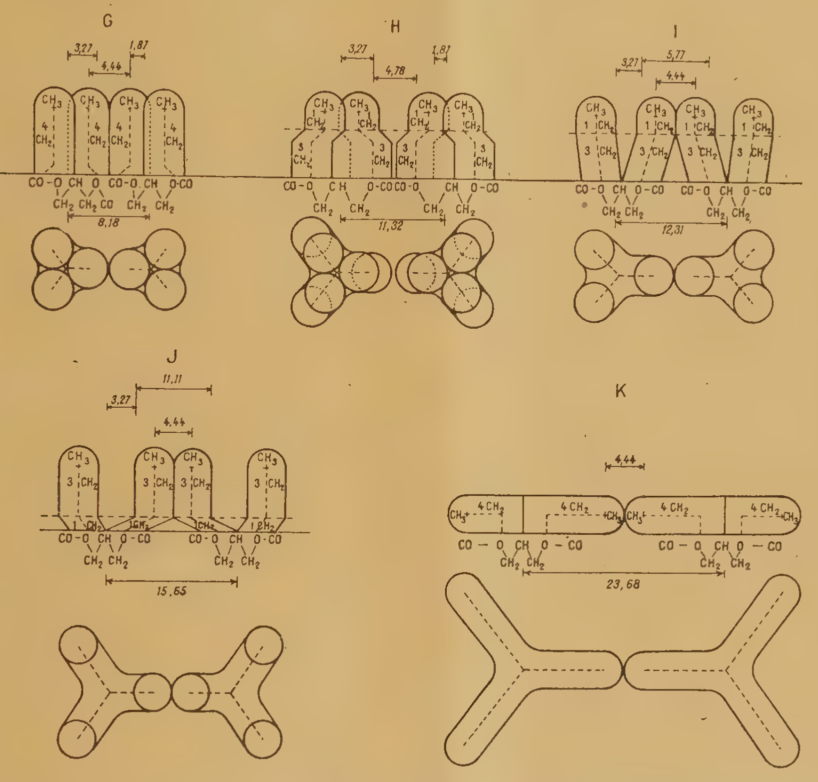


Fig. 13. — Schéma des divers états d'équilibre des molécules de tricaproïne.

Le déplacement des molécules se fait dans l'état G ($r = 8{,}18$ Å) puisque $0{,}94 . 11{,}32 = 10{,}6$. Par suite $v_{8,18} = 2{,}3$; d'où

$$V_{8,18} = 87 \quad \text{et} \quad \theta_{8,18} = 36$$

(les termes correspondant à l'eau du support étant inclus dans $\Delta\mathcal{F}_{\mathrm{H_2O}}$). Donc $W - W_{8,18} = 279$ et finalement

$$\Delta\mathcal{F}_H = 7190.$$

État I :

$\sigma = 130$ Å²; $r = 12{,}31$ Å; chaînes fléchies 1–3;

$\Delta\mathcal{F}_{\mathrm{H_2O}} = 5290$;

$v'_{\text{trig.}} = 17$, d'où $V' = 153$;

$v = 12{,}3$, d'où $V = 463$ et $W = 616$.

Le déplacement moléculaire se fait dans l'état H ($r = 11{,}32$ Å) puisque $0{,}94 . 12{,}31 = 11{,}53$. Par suite $v_{11,32} = 3{,}9$; d'où

$$V_{11,32} = 149, \quad \theta_{11,32} = 40 \quad \text{et} \quad W - W_{11,32} = 314;$$

d'où finalement

$$\Delta\mathcal{F}_I = 7860.$$

Etat J :

$\sigma = 210$ Å²; $r = 15{,}65$ Å; chaînes fléchies 3–1;

$\Delta\mathcal{F}_{\mathrm{H_2O}} = 6193$;

$v'_{\text{trig.}} = 9$, d'où $V' = 83$;

$v = 9{,}4$, d'où $V = 262$ et $W = 445$.

Le déplacement des molécules se fait dans l'état I ($r = 12{,}31$ Å) puisque $0{,}94 . 15{,}65 = 14{,}7$. Par suite $v'_{12,31} = 8{,}4$; d'où

$$V'_{12,31} = 75, \quad v_{12,31} = 108, \quad \theta_{12,31} = 25,$$
$$W_{11,31} = 184 \quad \text{et} \quad W - W_{12,31} = 262;$$

d'où finalement

$$\Delta\mathcal{F}_J = 8235.$$

État K :

$\sigma = 480$ Å²; $r = 23{,}68$; chaînes fléchies 4–0;

$\Delta\mathcal{F}_{\mathrm{H_2O}} = 7000$;

$v'_{\text{trig.}} = 4$, d'où $V' = 37$;

$v = 6{,}6$, d'où $V = 254$ et $W = 291$.

Le déplacement moléculaire s'effectue dans l'état J ($r = 15{,}65$ Å) puisque $0{,}94 . 23{,}68 = 22{,}2$.

Par conséquent $v'_{15,65} = 2,7$; d'où

$$V'_{15,65} = 23, \qquad v_{15,65} = 0,8;$$

d'où

$$V_{15,65} = 30, \qquad \theta_{15,65} = 8, \qquad W - W_{15,65} = 238$$

et finalement

$$\Delta\mathcal{F}_K = 8640.$$

Conclusion. — Les exemples précédents montrent que moyennant quelques hypothèses simples sur la structure moléculaire des couches on peut arriver à un bon accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de la viscosité superficielle des couches monomoléculaires et en particulier rendre compte de la croissance de la viscosité avec l'aire moléculaire dans le cas des couches liquides et gazeuses, croissance due pour une forte part à la viscosité propre de l'eau d'entraînement, ainsi que des variations en « ligne brisée » de l'expression $\log \mu\sigma$, variation qui permet de mettre en évidence les divers états d'équilibre possibles pour les couches monomoléculaires.

Il en résulte que les mesures systématiques de viscosité des couches monomoléculaires pourront nous donner des renseignements précieux sur les formes d'équilibre des molécules, sur les forces d'interaction moléculaire et, plus généralement, sur l'énergétique des phénomènes de surface.

Les critiques et les suggestions de M. Dervichian m'ont grandement aidé pour la mise au point de ce travail; je tiens à lui en exprimer ici toute ma gratitude.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] D. G. Dervichian et M. Joly, *C. R. Acad. sc.*, 1937, **204**, p. 1318.
[2] M. Joly, *J. de Physique*, 1937, **8**, p. 471.
[3] M. Joly, *J. de Physique*, 1938, **9**, p. 345.
[4] M. Joly, *Journ. de Chim. Phys.*, 1939, **36**, p. 285.
[5] W. J. Moore et H. Eyring, *Journ. of Chemical Physics*, 1938, **6**, p. 391.
[6] R. H. Ewell et H. Eyring, *Journ. of Chemical Physics*, 1937, **5**, p. 726.
[7] Guzman, *Soc. Exp. Fisica y Quimica*, 1913, **11**, p. 353.
[8] Ward, *Trans. Farad. Soc.*, 1937, **33**, p. 88.
[9] F. Eirich et R. Simha, *Journ. de Chim. Phys.*, 1939, **7**, p. 116.
[10] E. Jenckel, *Zts. phys. chem.*, 1939, **184** A, p. 309.
[11] W. D. Harkins et R. J. Myers, *Nature*, 1937, **140**, p. 465.
[12] R. J. Myers et W. D. Harkins, *Journ. of Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 601.
[13] W. D. Harkins et J. G. Kirkwood, *Nature*, 1938, **141**, p. 38.
[14] W. D. Harkins et J. C. Kirkwood, *Journ. Chemical Physics*, 1938, **6**, p. 53.
[15] Lyman Fourt et W. D. Harkins, *Journ. Chem. Phys.*, 1938, **42**, p. 897.
[16] W. D. Harkins et J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.*, 1938, **53**, p. 322.
[17] W. D. Harkins et G. E. Boyd, *Journ. of Chemical Physics*, 1939, **7**, p. 203.
[18] W. D. Harkins et G. E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, p. 1188.
[19] A. A. Trapeznikov, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.* 1941, **30**, p. 321.
[20] A. A. Trapeznikov, *Acta physicochimica*, 1938, **9**, p. 273.
[21] *Ibid.*, 1939, **10**, p. 65.
[22] *Ibid.*, 1940, **13**, p. 265.
[23] A. E. Alexander, *Trans. Far. Soc.*, 1941, **37**, p. 426.
[24] A. E. Alexander, *Proc. Roy. Soc.*, 1942, **179** A, p. 470 et 486.
[25] D. Dervichian, *J. de Physique*, 1939, **10**, p. 333.
[26] D. Dervichian et M. Joly, *J. de Physique*, 1939, **10**, p. 375.
[27] W. D. Harkins, T. F. Yong et G. E. Boyd, *Journ. Chem.-Phys.*, 1940, **8**, p. 954.
[28] W. D. Harkins et L. E. Copeland, *Journ. Chem. Phys.*, 1942, **10**, p. 272.
[29] L. E. Copeland, W. D. Harkins et G. E. Boyd, *Journ. Chem. Phys.*, 1942, **10**, p. 357.
[30] E. Lifshitz, *Acta physicochimica U. R. S. S.*, 1944, **19**, p. 248.
[31] E. Stenhagen, *Nature*, 1945, **55**, p. 36.
[32] A. Fournier, *J. de Physique*, 1945, **8**, 6, p. 104.
[33] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 1928, **24**, p. 100.
[34] *Ibid.*, 1932, **28**, p. 333.
[35] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Phys. soc.*, 1931, **43**, p. 461, et 475.
[36] J. E. Lennard-Jones et Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **163** A, p. 53.
[37] *Ibid.*, 1938, **165** A, p. 1.
[38] W. H. Keesom, *Phys. Zeitsch.*, 1921, **22**, p. 129 et 643.
[39] *Ibid.*, 1922, **23**, p. 225.
[40] F. London, *Zeitsch. f. Phys.*, 1930, **63**, p. 245.
[41] H. Margenau, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, p. 747.
[42] L. Pauling et J. Y. Beach, *Phys. Rev.*, 1935, **47**, p. 686.
[43] F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, p. 8.
[44] P. Debye, *Physik. Zeit.*, 1920, **21**, p. 178.
[45] *Ibid.*, 1921, **22**, p. 302.
[46] Falkenhagen, *Phys. Zeit.*, 1922, **23**, p. 87.
[47] F. London et R. Eisenschitz, *Phys. Zeit.*, 1930, **60**, p. 520.
[48] F. London, *Zeitsch. phys. Chem.*, 1930, **11** B, p. 222.
[49] I. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1931, **37**, p. 2.
[50] I. C. Slater et I. C. Kirkwood, *Phys. Rev.*, 1931, **31**, p. 682.
[51] C. Andrade et C. Dodd, *Nature*, 1939, **143**, p. 26.
[52] S. Dobinski, *Bull. Acad. Polon. A. Sc. math.*, 1935, **42**.
[53] L. Grunberg et A. H. Nissau, *Nature*, 1944, **154**, p. 146.
[54] I. I. van Laar, *J. Chem. physic.*, 1925, **14**, p. 3.
[55] A. Eucken, *Z. physik. Chem.*, 1928, **134**, A, p. 230.
[56] A. Eucken, *Physik. Zeits.*, 1930, **30**, p. 397.
[57] A. Eucken, *Z. Elektrochem.*, 1932, **28**, p. 6.
[58] K. Fayans et C. A. Knorr, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, **59**, p. 256.
[59] M. Dunkel, *Z. phys. Chem.*, A, 1928, **138**, p. 42.
[60] M. Dunkel et K. L. Wolff. *Müller-Pouillet*, IV, **3**, p. 579.
[61] A. Muller et collaborateurs, *Proc. Roy. Soc. London*, 1927, **114**, p. 542.
[62] *Ibid.*, 1928, **120**, p. 437.
[63] J.-J. Trillat, *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **180**, p. 1329.
[64] R. Brill et K. H. Meyer, *Z. Kristallog.*, 1928, **67**, p. 570.
[65] C. M. Sogani, *Indian J. Physics*, 1928, **2**, p. 97.
[66] G. W. Stewart, *Physic. Rev.*, 1928, **31**, p. 174.
[67] *Ibid.*, 1928, **32**, p. 153.
[68] S. Katzoff, *J. Chem. Physics*, 1934, **2**, p. 84.
[69] D. A. Wilson et E. Ott, *J. Chem. Physics*, 1934, **2**, p. 231.
[70] W. C. Pierce, *J. Chem. Physics*, 1935, **3**, p. 252.
[71] A. Muller, *Nature*, 1932, **129**, p. 436.
[72] G. E. Murray et B. E. Warren, *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, p. 141.

[73] G. E. Stewart, *Phys. Rev.*, 1937, **30**, p. 232.
[74] R. M. Morrow, *Phys. Rev.*, 1928, **31**, p. 10.
[75] B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 1933, **44**, p. 969.
[76] I. R. Katz, *Z. Physik.*, 1927, **45**, p. 97.
[77] *Ibid.*, 1928, **46**, p. 392.
[78] P. Krishnamurti, *Indian J. Physics*, 1928, **2**, p. 355.
[79] *Ibid.*, 1930, **4**, p. 449.
[80] J. de Smedt, *Bull. Roy. Soc. belge*, 1924, **10**, p. 366.
[81] G. M. Sogoni, *Indian J. Physics*, 1928, **2**, p. 491.
[82] W. Hengstenberg, *Z. Kristallog.*, 1928, **67**, p. 583.
[83] R. Rohlhaas et K. H. Soremba, *Z. Kristallog.*, 1938, **100**, p. 47.
[84] C. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, p. 482.
[85] J.-J. Trillat et H. Motz, *Ann. de Physique*, 1935, **4**, p. 273.
[86] J.-J. Trillat et Th. von Hirsch, *J. de Physique*, 1933, **7**, p. 38.
[87] J.-J. Trillat et Th. von Hirsch, *C. R. Acad. Sci.*, 1932, **215**, p. 000.
[88] A. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **154** A, p. 624.
[89] M. Frenton et N. E. Garner, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 694.
[90] A. S. Coolidge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, p. 2166.
[91] M. Trautz et N. Moschel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1926, **155**, p. 13.
[92] L. Pauling et L. O. Brockway, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 1930, **31**, p. 430.
[93] Piper, Malkin et Austin, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2310.
[94] Francis, Piper et Malkin, *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **128**, p. 214.
[95] F. Dupré la Tour, *Ann. de Physique*, X, 1932, **18**, p. 199.
[96] G. W. Stewart, *Phys. Rev.*, 1931, **37**, p. 9.
[97] H. H. Meyer, *Ann. de Physique*, 1930, **5**, p. 701.
[98] J.-D. Bernal et R. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, p. 515.
[99] J. Morgan et B. E. Warren, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 666.
[100] R. Mérigoux, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, p. 2049.
[101] *Ibid.*, 1936, **203**, p. 848.
[102] J. H. Schulman et T. Teorell, *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, p. 1337.
[103] Hendriks et Jefferson, *Amer. Mineralogist.*, 1938, **23**, p. 863.
[104] Mœrmon, *Zeits. kristallog.*, 1938, **98**, p. 447.
[105] Bernal et Megaw, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **151** A, p. 384.
[106] F. London et W. Heitler, *Z. Physik.*, 1927, **44**, p. 455.
[107] L. Pauling, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, p. 891.
[108] I. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, p. 1109.
[109] E. Huckel, *Z. Physik.*, 1930, **60**, p. 423.
[110] *Ibid.*, 1931, **70**, p. 204.
[111] *Ibid.*, 1932, **75**, p. 628.
[112] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, p. 751.
[113] H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, p. 3191.
[114] A. Eucken et collaborateurs, *Z. Physik. Chem.*, 1933, B. **20**, p. 184.
[115] *Ibid.*, 1933, B. **23**, p. 265.
[116] A. Muller et E. Shearer, *J. Chem. Soc. London*, 1923, **123**, p. 3156.
[117] E. Huckel, *Z. Physik.*, 1930, **60**, p. 43.
[118] A. Eucken et collaborateurs, *Z. Physik. Chem.*, 1933, B. **20**, p. 161.
[119] E. Teller et R. Weigert, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1933, **2**, p. 218.
[120] L. Pauling, *La nature de la liaison chimique.*

SYSTÈMES DE BANDES DE LA MOLÉCULE NEUTRE D'AZOTE

Par Mme R. HERMAN et A. G. GAYDON.
Observatoire de Lyon et Imperial College de Londres.

Sommaire. — Étude expérimentale et identification de bandes nouvelles dans le spectre d'émission visible et ultraviolet de la molécule d'azote. Les résultats obtenus indépendamment par les deux auteurs concordent bien.

Pendant les hostilités, les auteurs ont poursuivi, indépendamment l'un de l'autre, des recherches sur le spectre d'émission de la molécule neutre d'azote, dans des conditions expérimentales variées. Ils ont pu mettre ainsi en évidence plusieurs systèmes entièrement nouveaux ou préciser d'autres systèmes déjà connus. Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont en bon accord [1]. Les dénominations adoptées sont naturellement tout à fait différentes et nous avons pensé qu'il serait utile de faire une publication commune afin d'établir une corrélation entre nos identifications.

D'une façon générale, A. G. Gaydon a utilisé des spectrographes à grande dispersion et s'est intéressé surtout à la structure de rotation, Mme Herman, au contraire, n'ayant que des spectrographes peu dispersifs n'a pu étudier cette structure, par contre, les sources qu'elle a réalisées lui ont permis d'obtenir, pour certains systèmes, un plus grand nombre de niveaux de vibration. Les données obtenues par l'analyse de rotation d'un certain nombre de bandes a permis à Gaydon d'obtenir des conclusions définitives sur la nature des niveaux électroniques.

Les caractéristiques des tubes à décharge utilisés par chacun de nous étaient assez différentes, il n'est donc pas étonnant que quelques-uns des nouveaux systèmes de bandes aient été observés seulement par l'un de nous.

Systèmes de bandes ayant $a^1\Pi_u$ comme niveau inférieur. — Ils consistent, en général, en une seule progression pour laquelle les différences de fréquence sont les mêmes que pour le niveau $a^1\Pi_u$, niveau supérieur du système de Lyman. Dans le Tableau I nous donnons les longueurs d'onde approximatives de quelques-unes de ces bandes, ainsi que les noms que nous leur avons donnés et les niveaux supérieurs déterminés par la structure de rotation. Les valeurs de ν_0 marquées d'un astérisque

sont tirées de la mesure des têtes de bandes, les autres, de la raie origine.

TABLEAU I.

ν_0.	(0,0).	(0,1).	(0,2).	Dénomination Gaydon.	Dénomination Herman.	État électronique supérieur.
35371...	2827	2967	3119	P	ζ	$^1\Sigma$
35761*...	2795	2932	3079	–	δ $v' = 0$	–
36394...	2746	2878	3020	Q	δ $v' = 1$	$^1\Pi$
37417...	2672	2796	–	R	–	$^1\Sigma$
41705...	2397	2497	2603	S	–	$^1\Sigma$
42373*...	2359	2455	2558	–	θ	–
43818...	2281	2371	–	T	ε	$^1\Sigma$
46611*...	–	2224	2308	–	η	–

Pour le système à $\nu_0 = 35\,371$, nous sommes en bon accord. Ce système est plus intense sur les clichés de Gaydon. Les deux progressions à $\nu_0 = 35\,761$ et 36 394 ont été groupées ensemble par Herman. Toutefois, puisque la première progression ne figure pas sur les clichés de Gaydon, on est en droit de penser qu'il ne s'agit pas d'un seul système comme Herman et Janin l'avaient d'ailleurs suggéré [2]. La progression 37 417 est donnée seulement par Gaydon qui a fait l'analyse de rotation de la bande (0,0). Cette bande est toutefois présente sur les clichés Herman. La progression 41 705 n'a pas été donnée par Herman en raison de la superposition d'une bande de Van der Ziel à la bande (0,1) et d'une bande de Vegard-Kaplan à (0,2). La progression 42 373 a été rapportée seulement par Herman, il y a toutefois sur les clichés Gaydon une faible structure dans la région de ces bandes. La progression 43 818 a été obtenue par les deux auteurs. Gaydon a examiné la possibilité que ce système soit, en réalité, la progression $v' = 1$ du système 41 705 sans donner de conclusion définitive. La progression 46 611 a été donnée seulement par Herman, mais les bandes (0,1) et (0,2) sont toutefois présentes sur les clichés de Gaydon. L'existence de huit systèmes probablement indépendants ayant comme niveau inférieur $a^1\Pi_u$ est ainsi confirmée, bien que nos publications originales ne renferment que trois systèmes communs.

Les énergies des niveaux supérieurs des systèmes ε et ζ de Herman sont très rapprochées de celles des niveaux h et c obtenus en absorption par Watson et Koontz et Birge et Hopfield; ce fait a conduit Herman à penser que ces niveaux étaient réellement les niveaux supérieurs des systèmes ε et ζ et il en résultait une violation de la règle des symétries. On a, en effet, deux séries de trois états X, a, h et X, a, c telles que les trois transitions possibles de chaque série sont observées. L'une des trois transitions est alors nécessairement interdite. Herman avait admis que les transitions $h — a\,(\varepsilon)$ et $c — a\,(\zeta)$ étaient les transitions interdites dans ces deux séries. Un récent travail de Herzberg [3] tend à établir, en se basant sur l'intensité des bandes $a — X$ (système de Lyman-Birge-Hopfield) en absorption et sur la configuration électronique, que l'état $a^1\Pi$ n'est pas de symétrie u, comme on l'avait admis jusqu'alors, mais de symétrie g. Ce serait alors le système de Lyman-Birge-Hopfield qui constituerait la transition interdite dans les deux cas. Herman avait d'ailleurs déjà pressenti cette interdiction étant donné le rôle important de ce système en phosphorescence [4].

Systèmes de Van der Ziel et de Kaplan. — Trois autres systèmes de N_2, dont les niveaux d'énergie sont liés, ont été également étudiés par tous deux. Les correspondances sont données dans le Tableau II.

TABLEAU II.

ν_0.	$v'' = 0$.	$v'' = 1$.	$v'' = 2$.	Désignation Gaydon.	Désignation Herman.
45463.........	2199	2274	2354	Cinquième positif $v' = 0$	–
–	2112	2181	–	» $v' = 1$	Van der Ziel $v' = 0$
–	2034	2098	2165	» $v' = 2$	» $v' = 1$
46420.........	2154	2226	2302	Premier système de Kaplan.	β
42458*........	2354	–	2537	Deuxième système de Kaplan.	α $v' = 0$
–	2263	–	2431	–	» $v' = 1$

Van der Ziel avait rapporté deux progressions de bandes, séparées par un intervalle de 1827 cm^{-1}, et avait admis qu'elles étaient les progressions $v' = 0$ et 1 d'un système. La répartition d'intensité dans ce système n'était pas satisfaisante. Gaydon a obtenu sur ses clichés les deux progressions de Van der Ziel et a trouvé, en outre, une autre progression distante de 1869 cm^{-1} de la progression $v' = 0$ de Van der Ziel. Ces bandes existent également sur les clichés Herman. On obtient une

répartition d'intensité conforme au principe de Franck-Condon en traitant cette nouvelle progression comme étant $v' = 0$ et celles de Van der Ziel comme $v' = 1$ et 2. L'analyse de rotation prouve qu'il s'agit bien du même système. L'analyse de rotation de Van der Ziel ayant montré qu'il s'agissait d'une transition entre deux états Σ, Herman a essayé d'identifier l'état supérieur à celui d'un système de bandes obtenu en absorption par Collins et Price, en admettant que les deux progressions de Van der Ziel proviennent des niveaux $v' = 1$ et 3. En supposant une excitation sélective à ces niveaux, on obtiendrait une répartition d'intensité raisonnable. L'interprétation de Gaydon semble préférable à celle de Herman, le rattachement de l'ensemble des niveaux des systèmes de Van der Ziel, α et β au schéma général de l'azote reste alors à trouver.

Kaplan avait rapporté un système de bandes dont la bande (0,0) est à 2153 Å et donné la mesure de six bandes à l'angström près. Il avait suggéré qu'il pouvait s'agir d'une transition ayant même niveau final que le système de Van der Ziel. Nous avons tous deux obtenu ces bandes sur nos clichés et nous sommes d'accord avec Kaplan quant à l'identification du niveau final de ce système. Gaydon n'a observé que trois bandes et suggéré une quatrième, Herman en a observé 7 et a pu montrer que $\omega_{1/2} = 1708\ \text{cm}^{-1}$. Gaydon ayant fait l'analyse de rotation de (0,2) a montré que la transition est ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ et a obtenu la valeur de B' et celle de B'' qui est bien la même que pour le système de Van der Ziel.

Le système α, signalé également par Kaplan, a été obtenu par les deux auteurs. Son intensité était faible sur les clichés de Gaydon, il n'a pu en faire l'analyse de rotation et a conclu, avec Kaplan, que le niveau final était probablement le même que celui de Van der Ziel. Herman a obtenu ce système avec beaucoup plus d'intensité et a rapporté 11 bandes (y compris deux nouvelles bandes à 2354 et 2263 Å qui sont aussi très nettes sur les clichés de Gaydon) qui montrent que le niveau inférieur est différent de celui du système de Van der Ziel. La différence des énergies de vibration pour l'état supérieur est environ $1709\ \text{cm}^{-1}$, ce qui suggère que ce système a le même niveau initial que le système β.

Tableau III.

ν_0.	$v'' = 0$.	$v'' = 1$.	$v'' = 2$.	Désignation Gaydon.	Désignation Herman.
46014*...........	–	2242	2315	–	γ $v' = 0$
–	–	2138	2204	–	γ $v' = 1$
17933*...........	5575	5815	6075	Système vert $v' = 0$	χ
–	5309	–	–	– $v' = 1$	–
–	5075	–	5270	– $v' = 2$	–

Autres systèmes. — Les correspondances sont données dans le Tableau III.

Le système γ de Herman consiste en deux progressions assez longues. Kaplan avait déjà observé un certain nombre de ces bandes et avait suggéré qu'elles formaient une progression comportant le niveau inférieur du système de Van der Ziel. L'analyse faite par Herman montre qu'il s'agit, en réalité, d'une transition au niveau $A^3\Sigma$. Les bandes de ce système ne figurent pas sur les clichés de Gaydon.

Un système de bandes assez complexes, situé dans la partie verte du spectre, a été observé par tous deux. Gaydon a arrangé sept bandes en un schéma de vibration. Herman n'avait tout d'abord donné que trois bandes de ce système, avec un certain décalage de longueur d'onde dû à la faible dispersion dans cette région et à la complexité de ces bandes. De nouveaux clichés obtenus par Herman ont permis d'identifier cinq bandes avec plus de précision et de confirmer qu'il s'agit bien des mêmes bandes que celles signalées par Gaydon.

Manuscrit reçu le 28 février 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] A. G. Gaydon, *Proc. Royal Soc.*, 1944, **182**, p. 286; *Proc. Phys. Soc.*, 1944, LVI, p. 85. — A. G. Gaydon et R. E. Worley, *Nature*, 1944, **153**, p. 747. — Mme R. Herman, *Thèse*, Masson, Paris, 1945.

[2] J. Janin, *Cahiers de Phys.*, 1943, n° **16**, p. 73.

[3] G. Herzberg, *Phys. Rev.* (sous presse).

[4] Mme R. L. Herman, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 773; *Id.*, 1941, **212**, p. 120.

SUR LES ÉQUATIONS D'ONDES DES CORPUSCULES DE SPIN QUELCONQUE. I.

Par GÉRARD PETIAU.
Institut Henri-Poincaré.

Sommaire. — Différentes théories ont été proposées pour représenter les corpuscules de spin quelconque. Nous montrons ici comment ces théories se présentent les unes par rapport aux autres et, en particulier, comment la théorie générale qui introduit plusieurs valeurs propres pour les états de masse du corpuscule renferme, comme cas particulier, la théorie de M. Louis de Broglie, dans laquelle on peut isoler la théorie de M. Fierz.

Actuellement, trois points de vue sont considérés dans la théorie des corpuscules de spin quelconque et il en résulte trois développements théoriques assez différents. Ce sont :

a. La théorie de M. L. de Broglie (1);
b. La théorie de Fierz (2);
c. La théorie extensive.

Nous nous proposons d'examiner les positions respectives de ces théories et notamment de préciser un certain nombre de points de la théorie extensive.

1. **La théorie de M. L. de Broglie.** — Selon cette théorie, le corpuscule de spin total maximum $n\frac{h}{4\pi}$ est représenté par les fonctions d'ondes $\psi_{i_1 i_2 \dots i_n}$, solutions simultanées de n équations de Dirac que nous pouvons écrire

$$\left.\begin{array}{c} [s_r]_{i_r m_r}\psi_{i_1\dots m_r\dots i_n} = \partial_\mu (\gamma^\mu)_{i_r m_r}\psi_{i_1\dots m_r \dots i_n} = \lambda \psi_{i_1 i_2 \dots i_n} \\ \left(\partial_\mu = \dfrac{\partial}{\partial x^\mu};\ x^4 = ict;\ \mu = 1, 2, 3, 4;\ \lambda = -\dfrac{2\pi}{h} m_0 c\right), \\ (\gamma^\mu)_{i_r m_r}(\gamma^\nu)_{m_r k_r} + (\gamma^\nu)_{i_r m_r}(\gamma^\mu)_{m_r k_r} = 2\delta^{\mu\nu}, \\ (\gamma^\mu)_r(\gamma^\nu)_s = (\gamma^\nu)_s(\gamma^\mu)_r \\ (r = 1, 2, \dots, n;\ i_1, i_2, \dots, i_n = 1, 2, 3, 4). \end{array}\right\} \quad (1)$$

Par itération de (1), on voit immédiatement que

$$\Box \psi_{i_1\dots i_n} = \lambda^2 \psi_{i_1 \dots i_n} \qquad (\Box = \partial^\mu \partial_\mu). \quad (2)$$

Si n est pair ($n = 2p$), le système (1) peut se remplacer par les p équations

$$\frac{1}{2}[s_{2r-1} + s_{2r}]\psi_{i_1\dots i_n} = \lambda \psi_{i_1\dots i_n} \quad (r = 1, 2, \dots, p). \quad (3)$$

En effet, on a, entre opérateurs,

$$s_r^2 = \Box, \qquad [s_{2r-1} - s_{2r}][s_{2r-1} + s_{2r}] = 0.$$

Par suite, si $\lambda \neq 0$, c'est-à-dire si la masse n'est pas nulle, l'application de $s_{2r-1} - s_{2r}$ à (3) donne

$$[s_{2r-1} - s_{2r}]\psi_{i_1\dots i_n} = 0 \quad (4)$$

et, par addition et soustraction, (3) et (4) redonnent (1).

Si n est impair ($n = 2p + 1$), cette réduction ne peut s'effectuer que d'une façon incomplète, le système (1) se ramenant aux $p + 1$ équations

$$\left.\begin{array}{r} \dfrac{1}{2}[s_{2r-1} + s_{2r}]\psi_{i_1\dots i_n} = \lambda \psi_{i_1 \dots i_n}, \\ s_{2p+1}\psi_{i_1\dots i_n} = \lambda \psi_{i_1\dots i_n}. \end{array}\right\} \quad (5)$$

Les fonctions d'ondes $\psi_{i_1\dots i_n}$ introduites jusqu'ici ne présentent, dans leurs indices, aucune propriété de symétrie et l'ordre de numération des équations correspond à un choix arbitraire, mais fixé une fois pour toutes.

Les matrices γ^μ permettent de construire un système de 16 matrices que nous écrivons

$$1, \quad \gamma^\mu, \quad \gamma^{\mu\nu} = \gamma^\mu\gamma^\nu - g^{\mu\nu}, \quad \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4 = \gamma^{\mu\nu\rho\sigma} = \gamma^5,$$
$$\gamma^{5\sigma} = \gamma^5\gamma^\sigma = \gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho.$$

Les γ^μ seuls sont hermitiens et l'on a

$$(\gamma^{\mu\nu})^{+*} = -\gamma^{\mu\nu}, \qquad (\gamma^{\mu\nu})^2 = -1.$$

Deux systèmes de telles matrices, soient γ^A sont liés par la relation de Pauli qui s'écrit ici

$$\begin{aligned} &(\gamma_0)_{i_r m_r}(\gamma_0)_{i_s m_s} + \sum_\mu (\gamma^\mu)_{i_r m_r}(\gamma^\mu)_{i_s m_s} \\ &\quad - \sum_{(\mu\nu)} (\gamma^{\mu\nu})_{i_r m_r}(\gamma^{\mu\nu})_{i_s m_s} \\ &\quad + (\gamma^5)_{i_r m_r}(\gamma^5)_{i_s m_s} \\ &\quad - \sum_\mu (\gamma^{5\mu})_{i_r m_r}(\gamma^{5\mu})_{i_s m_s} = 4\delta_{i_r m_s}\delta_{i_s m_r}. \end{aligned} \quad (6)$$

Dans un système de 16 matrices γ^A, on montre qu'il existe une matrice R telle que les 10 matrices $R\gamma^\mu$, $R\gamma^{\mu\nu}$ soient symétriques et les 6 matrices $R\gamma^5$, $R\gamma^0$, $R\gamma^{5\mu}$ antisymétriques.

R est alors défini par

$$R^+ = -R, \quad R\gamma^\mu R^{-1} = -\gamma^{\mu+}, \quad \text{d'où} \quad R\gamma^5 R^{-1} = +\gamma^{5+}. \quad (7)$$

Réciproquement, ces matrices permettent d'associer aux ondes $\psi_{i_1\dots i_n}$ des ondes tensorielles ou mixtes, définies par

$$\left.\begin{array}{l} \psi_{A_1\dots A_p} = (R\gamma_{A_1})_{i_2 i_1}\dots(R\gamma_{A_p})_{i_{2p-1}i_{2p}}\psi_{i_1\dots i_{2p}}, \\ \qquad \text{si } n = 2p; \\ \psi_{A_1\dots A_p, i_n} = (R\gamma_{A_1})_{i_2 i_1}\dots(R\gamma_{A_p})_{i_{2p-1}i_{2p}}\psi_{i_1\dots i_{2p}i_n}, \\ \qquad \text{si } n = 2p + 1. \end{array}\right\} \quad (8)$$

(1) *Théorie générale des corpuscules à spin*, Paris, Gauthier-Villars, 1943.
(2) *Helvetica Physica Acta*, **12**, fasc. **4**.

Les équations (3) s'écrivent alors

$$\left.\begin{aligned}\partial_\nu \psi_{A_1,\dots,\mu_r,\dots,A_p} - \partial_\mu \psi_{A_1,\dots,\nu_r,\dots,A_p} &= \lambda \psi_{A_1,\dots,\mu\nu_r,\dots,A_p},\\ \partial_\nu \psi^{A_1,\dots,\mu\nu_r,\dots,A_p} &= \lambda \psi^{A_1,\dots,\mu_r,\dots,A_p},\end{aligned}\right\} \quad (9\,a)$$

$$\left.\begin{aligned}\partial_\mu \psi_{A_1,\dots,5_r,\dots,A_p} &= \lambda \psi_{A_1,\dots,5\mu_r,\dots,A_p},\\ \partial_\mu \psi^{A_1,\dots,5\mu_r,\dots,A_p} &= \lambda \psi^{A_1,\dots,5_r,\dots,A_p},\\ \psi_{A_1\dots O_r\dots A_p} &= 0\end{aligned}\right\} \quad (9\,b)$$

et les équations (4) donnent

$$\left.\begin{aligned}\partial_\mu \psi^{A_1,\dots,\mu_r,\dots,A_p} = 0, \qquad \partial_\nu \psi^{A_1,\dots,5\mu\nu_r,\dots,A_p} = 0,\\ \partial_\mu \psi_{A_1,\dots,5\nu_r,\dots,A_p} - \partial_\nu \psi_{A_1,\dots,5\mu_r,A_p} = 0,\\ \partial_\mu \psi_{A_1\dots O_r\dots A_p} = 0.\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Les équations (5) (n impair $= 2p + 1$) se ramènent à des équations analogues entre fonctions $\psi_{A_1,\dots,A_p,i_n}$, auxquelles s'ajoute l'équation

$$\partial_\mu (\gamma^\mu)_{i_n m_n} \psi_{A_1\dots A_p,m_n} = \lambda \psi_{A_1\dots A_p,i_n}.$$

Dans cette représentation, aucune hypothèse de symétrie n'étant faite sur les indices $i_1, \dots, i_n$, aucune symétrie n'est préétablie entre indices tensoriels $A_1, \dots, A_p$.

De plus, il est nécessaire que la masse soit essentiellement non nulle.

Toutefois, les fonctions d'ondes ne sont pas linéairement indépendantes.

En effet, la relation (6), multipliée par $(R)(R\gamma^A)$, nous donne

$$\begin{aligned}&(R)_{i_r m_r}(R\gamma^A)_{i_s m_s}\\ &\quad + \sum_\mu (R\gamma^\mu)_{i_r m_r}(R\gamma^{A\mu})_{i_s m_s} + (R\gamma^5)_{i_r m_r}(R\gamma^{A5})_{i_s m_s}\\ &\quad - \sum_{(\mu\nu)} (R\gamma^{\mu\nu})_{i_r m_r}(R\gamma^{A\mu\nu})_{i_s m_s} - (R\gamma^{5\mu})_{i_r m_r}(R\gamma^{A5\mu})_{i_s m_s}\\ &= 4(R)_{i_r m_s}(R\gamma^A)_{i_s m_r}.\end{aligned} \quad (11)$$

Or, si l'on considère deux des équations (1) d'indices r et s, additionnées et multipliées par R, elles nous donnent la relation

$$\lambda (R)_{i_s i_r} \psi_{i_1\dots i_r\dots i_s\dots i_n} = 0.$$

quels que soient les indices r et s.

Par suite, si nous multiplions la relation (11) par $\psi_{i_1}, \dots, i_n$, le second membre sera nul et il reste

$$\begin{aligned}&\sum_\mu \psi_{A,\dots,\mu_r}{}^{(A\mu)_s\dots A_p} + \psi_{A_1 5 r}{}^{(A5)_s\dots A_p}\\ &- \sum_{(\mu\nu)} \psi_{A_1,\dots,(\mu\nu)_r,}{}^{(A\mu\nu)_s} - \sum_\mu \psi_{A_1(5\mu)_r,}{}^{(5\mu)_s}\dots = 0.\end{aligned} \quad (13)$$

Posant $\alpha = \mu,5$, cette relation s'écrit encore

$$\psi_{A_1,\dots,\alpha_r}{}^{(A\alpha)_s\dots A_p} - \psi_{A_1,\dots,(\alpha\beta)_r}{}^{(A\alpha\beta)_s\dots A_p} = 0 \quad (14)$$

avec $A = 0, \alpha, \alpha\beta$.

La représentation corpusculaire caractérisée par les équations (1) ou (9) n'est pas irréductible. On le voit immédiatement en remarquant que les indices μ, $\mu\nu$ ou $5{,}5\mu$ ne se mélangent que dans les groupes (9 *a*), (9 *b*).

Si l'on classe les fonctions d'ondes d'après les états de spin total dans le système propre, on voit facilement que la théorie renferme, à côté de l'état de spin total maximum, des états de spin total inférieurs. Nous n'insisterons pas sur cet aspect de la théorie qui se trouve étudié en détails dans le livre de L. de Broglie.

2. **La théorie de Fierz.** — La théorie précédente rejoint la théorie de Fierz si l'on fait l'hypothèse

$$\psi_{i_1\dots i_r\dots i_s\dots i_n} = \psi_{i_1\dots i_s\dots i_r\dots i_n}, \quad (15)$$

les fonctions d'ondes étant complètement symétriques par rapport aux indices $i_1, \dots, i_n$.

Si l'on considère les matrices $(R\gamma_A)$, nous avons vu que $R\gamma_5$, $R\gamma_{5\mu}$, $R\gamma_0$ sont antisymétriques et, par suite,

$$\psi_{A_1,\dots,5_r,\dots,A_p} = 0, \quad \psi_{A_1,\dots,5\mu_r,\dots,A_p} = 0, \quad \psi_{A_1,\dots,O_r,\dots,A_p} = 0. \quad (16)$$

D'autre part, la symétrie en indices i_r, i_s entraîne

$$\psi_{A_1\dots A_r,\dots A_s,\dots A_p} = \psi_{A_1\dots A_s,\dots A_r,A_p}. \quad (17)$$

Les fonctions d'ondes tensorielles sont symétriques et peuvent se répartir en classes d'ordre m suivant le nombre m d'indices vecteurs $\mu_1, \dots, \mu_m$ et le nombre $p - m$ d'indices $\mu\nu$.

Les équations (9) se réduisent à

$$\left.\begin{aligned}&\partial_\nu \psi^{(m)},{}_{\dots\mu_m,\mu\nu_{m+1}\dots\mu\nu_p}\\ &- \partial_\mu \psi^{(m)}{}_{\dots\nu_m,\mu\nu_{m+1}\dots\mu\nu_p} = \lambda \psi^{(m+1)}{}_{\mu_1\dots\mu\nu_m\dots\mu\nu_p},\\ &\partial_\nu \psi_{(m)},{}^{\mu_1\dots\mu_m,\mu\nu_{m+1}\dots\mu\nu_p} = \lambda \psi^{(m+1)\mu_1\dots\mu_{m+1}\dots\mu\nu_p}.\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

On est alors ramené à $p + 1$ équation, ce système étant complété si $n = 2p + 1$, par

$$\partial_\mu (\gamma^\mu)_{i_n m_n} \psi_{A_1,\dots,A_p,m_n} = \lambda \psi_{A_1,\dots,A_p,i_n},$$

les fonctions d'ondes étant dans ce cas de la forme

$$\psi_{A_1,\dots,A_p,i_n}.$$

La relation (6) et la relation complétée par celle que l'on obtient en la multipliant par

$$(\gamma_5)_{k_r i_r}(\gamma_5)_{m_r p_r}$$

nous donne, par multiplication par $(R)(R\gamma^A)$ et en l'appliquant à $\psi_{i_1\dots i_n}$,

$$\left.\begin{aligned}\sum_\mu (R\gamma^\mu)\,(R\gamma^{A\mu})\,\psi_{i_1\dots i_n} = 0,\\ \sum_{(\mu\nu)} (R\gamma^{\mu\nu})(R\gamma^{A\mu\nu})\psi_{i_1\dots i_n} = 0,\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

ce qui donne les relations

$$\left.\begin{aligned}\psi_{\mu_r\dots}{}^{\mu_s\dots} = 0, \qquad \psi_{\mu_r,\dots,}{}^{5\mu\nu_s,\dots} = 0,\\ \psi_{(\mu\nu)_r\dots}{}^{(\mu\nu)_s\dots} = 0, \qquad \psi_{(\mu\nu)_r,\dots,}{}^{(5\mu\nu)_s,\dots} = 0,\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

conditions de traces de la théorie de Fierz.

3. **La théorie extensive.** — Dans cette théorie, on considère les ondes $\psi i_1, i_2, \dots, i_n$ solutions générales

de l'équation

$$\left.\begin{aligned}&\partial_\mu \frac{1}{n}[(\gamma^\mu)_{i_1 m_1} + (\gamma^\mu)_{i_2 m_2} + \ldots + (\gamma^\mu)_{i_n m_n}]\psi_{m_1 \ldots m_n}\\&= \lambda \psi_{i_1 \ldots i_n},\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

que nous écrivons encore

$$S\psi_{i_1 \ldots i_n} = \lambda \psi_{i_1 \ldots i_n},$$

avec

$$S = \frac{1}{n}[s_1 + s_2 + \ldots + s_n]; \qquad s_r = \partial_\mu(\gamma^\mu)_{i_r m_r}.$$

Désignant par $\square$ l'opérateur

$$\square = \partial_\mu \partial^\mu = (\partial_\mu \gamma^\mu)_r (\partial_\mu \gamma^\mu)_r,$$

l'opérateur S satisfait à l'identité

$$\left.\begin{aligned}&(S^2 - \square)\left(S^2 - \left(\frac{n-2}{n}\right)^2 \square\right)\\&\ldots\ldots\ldots\ldots\\&\left(S^2 - \left(\frac{n-(2p-2)}{n}\right)^2 \square\right) S = 0,\\&\text{si } n = 2p,\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

et à

$$\left.\begin{aligned}&(S^2 - \square)\left(S^2 - \left(\frac{n-2}{n}\right)^2 \square\right)\\&\ldots\ldots\ldots\ldots\\&\left(S^2 - \left(\frac{n-2p}{n}\right)^2 \square\right) = 0,\\&\text{si } n = 2p+1.\end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Si l'on tient compte de (21), $\psi_{i_1,\ldots,i_n}$ étant une solution, nous avons

$$\left.\begin{aligned}&(\lambda^2 - \square)\left(\lambda^2 - \left(\frac{n-2}{n}\right)^2 \square\right) \ldots \lambda\psi = 0,\\&\text{si } n = 2p;\\&(\lambda^2 - \square)\ldots\left(\lambda^2 - \left(\frac{n-2(p-1)}{n}\right)^2 \square\right)\psi = 0,\\&\text{si } n = 2p-1.\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Par suite, les fonctions $\psi_{i_1,\ldots,i_n}$ se répartissent en classes d'ordres r ($r = 0, 1, \ldots, p-1$) suivant qu'elles satisfont à l'équation (21) et aux équations

$$\square \psi_{(r)} = \left(\frac{n}{n-2r}\right)^2 \lambda^2 \psi_{(r)}. \quad (25)$$

Les ondes $\psi_{(r)}$ peuvent être considérées comme représentant un état corpusculaire de masse

$$\lambda_r = \frac{n}{n-2r}\lambda = k_r \lambda, \quad (26)$$

et, par suite, la solution générale de (1) se comporte comme une superposition de solutions correspondant à des états de masse multiples non nécessairement multiples entiers de λ.

Si nous écrivons

$$\psi = \sum_{r=0}^{p-1} C_r \psi_{(r)},$$

avec

$$(\square - \lambda_r^2)\psi_{(r)} = 0,$$

l'application à ψ de l'opérateur

$$\prod_{s \neq r}(\square - \lambda_s^2)$$

nous donne

$$\prod_{s \neq r}(\square - \lambda_s^2)\psi = C_r \prod_{s \neq r}(\lambda_r^2 - \lambda_s^2)\psi_r.$$

Si nous posons alors

$$C_r = \frac{1}{\prod_{s \neq r}(\lambda_r^2 - \lambda_s^2)},$$

nous aurons

$$\psi = \sum_{r=0}^{p-1} \frac{1}{\prod_{s \neq r}[\lambda_r^2 - \lambda_s^2]}\psi_r \quad (27)$$

et

$$\psi_{(r)} = \left[\prod_{s \neq r}[\square - \lambda_s^2]\right]\psi. \quad (28)$$

Cette définition des $\psi_{(r)}$ montre immédiatement que

$$\psi_{(s)}^{+}\psi_{(r)} = 0.$$

Si nous écrivons l'équation (21) sous la forme

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{1}{n} s_j \psi_{i_1 \ldots i_n} = \lambda \psi_{i_1 \ldots i_n}, \quad (29)$$

les fonctions $\psi_{(r)}$ sont telles que

$$\left.\begin{aligned}&a) \quad \left[\sum_{j=1}^{n} \frac{1}{n} s_j\right]\psi_{(r)} = \lambda \psi_{(r)},\\&b) \quad \square \psi_{(r)} = \lambda_{(r)}^2 \psi_{(r)} = k_r^2 \lambda^2 \psi_{(r)}.\end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Or, l'opérateur s_j est tel que $s_j^2 = \square$, et, par suite, l'équation (30 b) entraîne

$$s_j \psi_{(r)} = \pm k_r \lambda_r \psi_{(r)} = \varepsilon_j k_r \lambda \psi_{(r)}, \qquad (\varepsilon_j = \pm 1). \quad (31)$$

Si l'on substitue cette expression dans (30 a), l'on obtient

$$\sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j \frac{n}{n-2r} \lambda \psi_{(r)} = n \lambda \psi_{(r)},$$

ce qui n'est possible que si

$$\sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j = n - 2r. \quad (32)$$

Par suite, $n - r$ des ε_j doivent avoir la valeur $+1$, et les r autres la valeur -1.

Les solutions du système (30) se ramènent donc à celles du système

$$\left.\begin{array}{llll} a) & s_r\psi_{(r)} = \lambda_{(r)}\psi_{(r)}; & s_{n-r}\psi_{(r)} = \lambda_r\psi_{(r)}, \\ b) & s_{n-r+1}\psi_{(r)} = -\lambda_r\psi_{(r)}; & s_n\psi_{(r)} = -\lambda_r\psi_{(r)}. \end{array}\right\} \quad (33)$$

Pour $r = 0$, nous retrouvons la solution de la théorie de M. L. de Broglie et l'on voit que l'on n'a que cette solution pour $n = 1, 2$, les nouveaux types de solutions ne s'introduisant que pour $n \geq 3$.

Par combinaison, le système (33) peut se ramener à p équations pour $n = 2p$, ou pour $n = 2p - 1$.

En effet, groupant par paires les équations, on peut remplacer ce système par les équations

$$\left.\begin{array}{l} \frac{1}{2}[s_1 + s_2]\psi_{(r)} = \lambda_r\psi_{(r)}; \\ \frac{1}{2}[s_{2p-2r-1} + s_{2p-2r}]\ \psi_{(r)} = \lambda_r\psi_{(r)}, \\ \frac{1}{2}[s_{2p-2r+1} - s_{2p-r+1}]\psi_{(r)} = \lambda_r\psi_{(r)}; \\ \frac{1}{2}[s_{2p-r} - s_{2p}]\psi_{(r)} = \lambda_r\psi_{(r)}; \end{array}\right\} \quad (34)$$

et si $n = 2p - 1$, l'une de ces équations se réduisant à

$$s_{2p-2r+1}\psi_{(r)} = \lambda_r\psi_{(r)}.$$

Ce système est équivalent à (33), car λ_r étant différent de zéro, ces équations entraînent comme conséquences

$$\left.\begin{array}{l} \frac{1}{2}[s_1 - s_2]\psi_{(r)} = 0, \\ \frac{1}{2}[s_{2p-2r-1} - s_{2p-2r}]\ \psi_{(r)} = 0, \\ \frac{1}{2}[s_{2p-2r+1} + s_{2p-r+1}]\psi_{(r)} = 0, \\ \frac{1}{2}[s_{2p-r} + s_{2p}]\quad \psi_{(r)} = 0, \end{array}\right\} \quad (35)$$

qui nous redonne, par addition et soustraction avec (34), le système (33).

Si nous considérons la transformation T telle que

$$T\gamma^\mu T^{-1} = -\gamma^\mu \quad (\mu = 1, 2, 3, 4), \quad (36)$$

transformation représentée par la matrice γ_5, nous avons

$$Ts_jT^{-1} = -s_j.$$

Si nous multiplions les équations (33 *a*) par $(T)_{n-r+1}\dots T_n$ et les équations (33 *b*) par ceux de ces T autres que celui dont l'indice est celui de l'équation et si nous posons

$$\psi'_{i_1i_2\dots i_n} = (T^{-1})_{n-r+1}\dots(T^{-1})_{n-r+2}\dots(T^{-1})_n\psi_{i_1i_2\dots i_n} \quad (37)$$

le système (33) s'écrira

$$s_1\psi'_{(r)} = \lambda_r\psi'_{(r)}, \quad \dots, \quad s_n\psi'_{(r)} = \lambda_r\psi'_{(r)}. \quad (38)$$

Si $n = 2p$, ce système se remplacera par les p équations

$$\frac{1}{2}[s_1 + s_2]\psi'_{(r)} = \lambda_r\psi'_{(r)}; \quad \frac{1}{2}[s_{2p-1} + s_{2p}]\psi'_{(r)} = \lambda_r\psi'_{(r)}, \quad (39)$$

et si $n = 2p - 1$, par ces équations avec

$$s_{2p-1}\psi'_{(r)} = \lambda_r\psi'_{(r)}.$$

Les équations satisfaites par les $\psi_{(r)}$ peuvent donc toujours se ramener à des équations de la même forme que celles de la théorie de M. L. de Broglie en remplaçant λ par la masse $\lambda_r = k_r\lambda$ et $\psi_{i_1\dots i_n}$ par $\psi'_{i_1\dots i_n}$.

Nous pouvons encore définir des ondes tensorielles suivant le procédé indiqué dans la première Partie au moyen des combinaisons linéaires

$$\left.\begin{array}{l} \psi_{A_1A_2\dots A_p} = (R\gamma_{A_1})_{i_2i_1}\dots(R\gamma_{A_p})_{i_{2p}i_{2p-1}}\ \psi_{i_1\dots i_{2p}}, \\ \text{ou} \\ \psi_{A_1,\dots,A_{p-1},i_{2p-1}} = (R\gamma_{A_1})_{i_2i_1}\dots(R\gamma_{A_p})_{i_{2p-2}i_{2p-3}}\psi^{i_1\dots i_{2p-2}i_{2p-1}}. \end{array}\right\} \quad (40)$$

La multiplication de l'équation (21) par l'opérateur

$$(R\gamma_{A_1})_{i_2i_1}\dots(R\gamma_{A_p})_{i_{2p}i_{2p-1}}$$

permet de remplacer cette équation par un système tensoriel.

Nous pouvons opérer de même au moyen du système (33) pour les $\psi_{(r)}$ et pour les $\psi'_{(r)}$ avec le système (38), en posant

$$\psi'_{A_1\dots A_p} = (R\gamma_{A_1})_{i_2i_1}\dots(R\gamma_{A_p})_{i_{2p}i_{2p-1}}\psi_{i_1\dots i_{2p}},$$

et la définition (37) des $\psi'_{i_1\dots i_n}$ permet d'exprimer les $\psi'_{A_1\dots A_p}$ en fonction des $\psi_{A_1\dots A_p}$.

Si nous remarquons que, dans les équations (33), le numérotage des équations est arbitraire, du fait de $r < p$, nous pouvons prendre pour équations affectées du signe — des équations s_j pour j pair.

Nous avons alors

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \psi'_{i_1\dots i_{2p}}, \\ \psi'_{i_1\dots i_{2p-2}i_{2p-1}} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c} (T^{-1})_{2(p-r)}(T^{-1})_{2(p-r+1)}\dots(T^{-1})_{2p} \\ (T^{-1})_{(2p-r-1)}\dots(T^{-1})_{2(p-1)} \end{array}\right\} \\ \qquad \times \left\{\begin{array}{l} \psi_{i_1\dots i_{2p}}, \\ \psi_{i_1\dots i_{2p-1}}. \end{array}\right. \end{array}\right\} \quad (41)$$

Or

$$T^{-1} = T = \gamma^5 \quad \text{et} \quad R\gamma^5R^{-1} = \gamma^{5+},$$

d'où

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \psi'_{A_1\dots A_p} \\ \psi'_{A_1,\dots,A_{p-1},i_{2p-1}} \end{array}\right\} \\ \quad = (R\gamma_{A_1})_{i_2i_1}\dots\left\{\begin{array}{l} (R\gamma_{5A_p})_{i_{2p}i_{2p-1}}\quad \psi_{i_1\dots i_{2p}} \\ (R\gamma_{5A_p})_{i_{2p-2}i_{2p-1}}\psi_{i_1\dots i_{2p-1}} \end{array}\right\} \\ \quad = \left\{\begin{array}{l} \psi_{A_1,\dots,5A_{p-r},5A_p}, \\ \psi_{A_1,\dots 5A_{p-r},5A_{p-1},i_{2p-1}} \end{array}\right. \end{array} \quad (42)$$

et réciproquement

$$\left.\begin{array}{r} \psi_{A_1\dots A_p} = \psi'_{A_1,\dots,A_{p-r-1},5A_{p-r},\dots 5A_p}, \\ \psi_{A_1,\dots,A_{p-1},i_{2p-1}} = \psi'_{A_1,\dots,A_{p-r-1},5A_{p-r},\dots,5A_{p-1},i_{2p-1}}. \end{array}\right\} \quad (43)$$

Suivant un autre numérotage, nous pouvons consi-

dérer les équations (33 *b*) correspondant aux derniers indices $2p$, $2p-1$, ..., $2p-r$. Nous avons alors à distinguer deux cas suivant que r pair, $r=2k$ ou r impair, $r=2k+1$. Nous avons alors, remarquant que

$$R\gamma_{5A_p5}=\pm R\gamma_{A_p},$$

$$\left.\begin{array}{ll}\psi'_{A_1\ldots A_p}=\pm\psi_{A_1\ldots A_p}, & \text{si } r=2k \\ \psi'_{A_1\ldots A_p}=\pm\psi_{A_1,\ldots,(5A)_{p-k-1},A_{p-k},\ldots,A_p} & \text{si } r=2k+1\end{array}\right\}\quad(44)$$

Par suite, pour $r=2k$ les $\psi'_{A_1\ldots A_p}$ admettent la même représentation tensorielle que les $\psi_{A_1\ldots A_p}$.

Dans les cas $n=3$ et $n=4$, on n'a que les états de masse λ_0 et λ_1 et, par suite, on n'a que les représentations tensorielles :

$$\text{si } n=3,\ \left\{\begin{array}{ll}\psi'_{A_1,i_3}=\psi_{5A_1,i_3}, & \lambda_r=\lambda_1=3\lambda,\\ \psi_{A_1,i_3} & \lambda_r=\lambda_0=\lambda;\end{array}\right.$$

$$\text{si } n=4,\ \left\{\begin{array}{ll}\psi_{A_1A_2} & \lambda_r=\lambda_0=\lambda,\\ \psi'_{A_1A_2}=\psi_{A_1,5A_2}, & \lambda_r=\lambda_1=2\lambda.\end{array}\right.$$

L'hypothèse de Fierz, $\psi_{i_1\ldots i_n}$ symétrique en indices i, peut s'appliquer également aux solutions de l'équation (21) et, par suite, simultanément, à tous les systèmes (33).

Si nous considérons deux équations telles que

$$\left.\begin{array}{ll}a) & (s)_{i_lm_l}\psi^{(r)}_{i_1\ldots m_l\ldots i_k\ldots}=\lambda_r\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_l\ldots i_k\ldots},\\ b) & (s)_{i_km_k}\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_l\ldots m_k\ldots}=-\lambda_r\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_l\ldots i_k\ldots},\end{array}\right\}\quad(45)$$

nous pouvons échanger, dans la seconde, le nom des indices k et l, nous avons

$$(s)_{i_lm_l}\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_k\ldots m_l\ldots}=-\lambda_r\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_k\ldots i_l\ldots}.$$

Si nous faisons maintenant l'hypothèse de Fierz, nous avons

$$\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_k\ldots i_l\ldots}=\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_l\ldots i_k\ldots},$$

et la dernière équation s'écrit

$$(s)_{i_lm_l}\psi^{(r)}_{i_1\ldots m_l\ldots i_k\ldots}=-\lambda_r\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_l\ldots i_k\ldots},$$

ce qui est contradictoire avec (45 *a*), à moins que

$$\psi^{(r)}_{i_1\ldots i_l\ldots i_k\ldots i_n}=0\qquad\text{pour } r\neq 0.$$

L'hypothèse de Fierz écarte donc les états de masse autres que le cas fondamental.

Mais l'hypothèse de Fierz, telle que nous la formulons, va plus loin que la séparation en systèmes irréductibles correspondant à des états de spin total dans le système propre telle qu'on l'exprime ordinairement.

En effet, dans le système propre, l'équation (21) s'écrit

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{c}\partial_t\frac{1}{n}\left[\sum_{r=1}^{n}\alpha_4^{(1)}\ldots\alpha_0^{(r)}\ldots\alpha_4^{(n)}\right]\psi_{i_1\ldots i_n}+m_0c\,\alpha_4^{(1)}\ldots\alpha_4^{(n)}\psi_{i_1\ldots i_n}=0.\quad(46)$$

Si l'on introduit la représentation des matrices α en matrices σ et ρ suivant la méthode de Dirac, on a $\alpha_4=\sigma_0\rho_3$. Si l'on remplace les indices précédents i_r variant de 1 à 4 par des paires d'indices, i_r, k_r variant chacun sur 1 et 2 et correspondant respectivement aux indices des σ et des ρ, les ψ s'écrivent

$$\psi_{i_1k_1\ldots i_nk_n}$$

et l'équation (46) s'écrit

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{c}\partial_t\frac{1}{n}\left[\sum_{r=1}^{n}(\rho_3)_{k_rp_r}\right]\psi_{i_1p_1\ldots i_np_n}+m_0c\,\psi_{i_1k_1\ldots i_nk_n}=0.\quad(47)$$

Or, les opérateurs de spin ne dépendent que des matrices σ et il en est de même de l'opérateur de spin total. Par suite, dans le système propre, la séparation en états de spin total ne dépend que des indices i_1, ..., i_n qui peuvent se répartir par classes de symétrie. Le spin total maximum est réalisé pour les fonctions $\psi_{i_1k_1}$, ..., $\psi_{i_nk_n}$ complètement symétriques par rapport aux indices i_1, ..., i_n et quelque soient les indices k_1, ..., k_n.

Les états de masse dépendent de l'opérateur

$$-\frac{1}{n}\left[\sum_{r=1}^{n}(\rho_3)_{k_rp_r}\right]=\frac{1}{n}\left[\sum_{r=1}^{n}(-1)^{k_r}\right]\delta_{k_rp_r},\quad(48)$$

et, par suite, uniquement des indices k_r.

L'hypothèse de Fierz ne considère que la solution complètement symétrique en i_1, ..., i_n et en k_1, ..., k_n ce qui ne laisse que les ψ pour lesquels cet opérateur a la valeur $+1$.

On voit, d'après la forme de l'équation (47) que, pour un état de masse déterminé, c'est-à-dire une valeur déterminée de $\Sigma_r(-1)^{k_r}$, tous les états de spin total ne dépendant que des indices i_1, ..., i_n, peuvent exister et réciproquement pour un état de spin total donné, tous les états de masse peuvent exister.

Mais, dans le système propre, à un état de masse m_0 correspond deux états d'énergie, $+m_0c^2$ et $-m_0c^2$. Par suite, dans le système propre, nous avons deux états d'énergie (positive et négative) correspondant à chaque état de masse et, de même que l'on doit considérer en théorie de Dirac, des transitions entre états d'énergie positive et négative, nous aurons à considérer des transitions entre états de masses différentes. Mais ici ces transitions seraient possibles, même dans une théorie classique de la particule ne considérant que des états d'énergie de même signe.

Manuscrit reçu le 20 janvier 1946.

Le Gérant : Maurice Blondin. 122925 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1946.